

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

F. SCHNEIDER
NEW YORK

M. K. ZACHERL
WIEN

BAND XXXIII, ZWEITES UND DRITTES HEFT
MIT 48 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 10. JULI 1947



WIEN
SPRINGER-VERLAG

1947

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta“

erscheint zweigeteilt in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 20–25 Bogen vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

In der Regel können Originalarbeiten (in deutscher, englischer oder französischer Sprache) nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Einganges versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen.

Die für die Zeitschrift bestimmten Manuskripte sind zu senden

an die Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta“

(Springer-Verlag), Wien I, Mölkerbastei 5.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten von ihren Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls rechtzeitig bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen angemessene Entschädigung geliefert.

Die Manuskripte sollen in klarer Ausdrucksweise und unter Hinweglassung jedes überflüssigen Ballastes abgefaßt sein. Von Abbildungen ist sehr sparsamer Gebrauch zu machen, da sie die Drucklegung der Beiträge verzögern und auch den Preis der Zeitschrift verteuern. Die Vorlagen für Abbildungen sind auf besonderen Blättern erwünscht und können entweder in Reizeichnungen (Beschriftung nur in Bleistift ausführen) oder in klaren verständlichen Handskizzen bestehen. Die Beschriftung und nötigenfalls die Reizeichnung nimmt der Verlag vor.

Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5

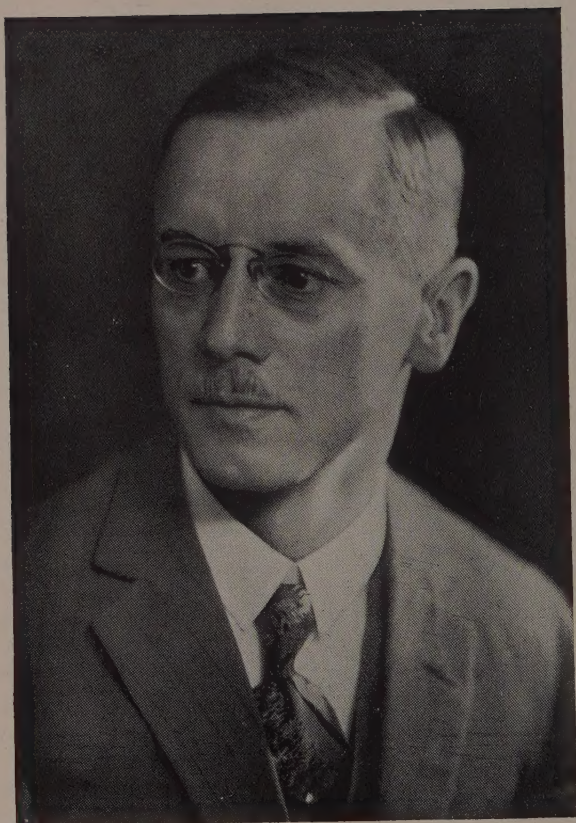
Fernsprecher: U 26-5-60 Serie — Telegrammadresse Springerbuch Wien

XXXIII. Band Inhaltsverzeichnis 2. und 3. Heft

Seite

Benedetti-Pichler, A. A., F. Schneider und M. K. Zacherl. Hans Lieb zum 20. Juli 1947	107
Sobotka, Martha. Hans Lieb zum 60. Geburtstag	109
Zimmermann, W. Zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen	122
Fischer, R. und G. Kocher. Die quantitative Bestimmung von Vanillin und Äthylvanillin (Bourbonal)	131
Hach, A. und H. W. Franke. Nachweis von Cl ⁻ und Br ⁻ mit Fluorescein	135
Brandstätter, Maria. Zur Frage der isomorphen Vertretbarkeit nichtpolar gebundener Atomgruppen vom Typus —X ~ X'—	137
Gorbach, G. und H. Malissa. Mikroanalytischer Nachweis von Ölsäure und Linolsäure in Fetten und Ölen	145

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite



Hans Lieb

Hans Lieb zum 20. Juli 1947.

Mannigfacher Ungunst zum Trotz haben sich Ihre Freunde und Fachgenossen mit freudiger Zustimmung bereitgefunden, Ihnen eine Reihe wissenschaftlicher Arbeiten als Zeichen ihrer Dankbarkeit am heutigen Tage zu widmen. Sie verbinden damit die herzlichsten Glückwünsche zu Ihrem 60. Geburtstag. Mit dieser Festgabe soll die uneingeschränkte Anerkennung Ausdruck finden für Ihr jahrzehntelanges verdienstvolles Wirken als Forscher und Lehrer auf dem Gebiet der Mikrochemie.

Sie haben bereits als junger Assistent an der Seite *Pregls* das Werden und Entstehen der quantitativen organischen Mikroanalyse nicht nur miterlebt, sondern in tatkräftigster Weise mitgefördert. Schon mit der erstmaligen Veröffentlichung von *Pregls* genialen Methoden ist Ihr Name untrennbar verbunden. Die von Ihnen ausgearbeiteten Verfahren — z. B. die Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen, die mikroanalytische Bestimmung des Arsens — gehören zu den wenigen, die schon *Pregl* in sein Standardwerk „Die quantitative organische Mikroanalyse“ mit aufgenommen hat. In diesen Jahren engster Zusammenarbeit konnten Sie sich jenen überragenden Erfahrungsschatz sammeln, der Sie schließlich nicht nur zum Nachfolger *Pregls* als Vorstand des weltberühmt gewordenen medizinisch-chemischen Institutes der Universität Graz prädestinierte, sondern Sie auch zum berufenen Wahrer und Mehrer von *Pregls* Erbe befähigte. Dadurch wurden Sie zum vornehmlichsten Wegbereiter dieses blühenden Zweiges österreichischer Wissenschaft. Aufgeschlossen für jede wissenschaftlich fundierte Neuerung haben Sie im Kreis Ihrer Schüler mikrochemische Forschung stets aufs beste durch Rat und Tat gefördert, beispielgebend durch strenge Selbstkritik, unbedingte Treue zu den Ergebnissen des Experimentes ühend und fordernd. Sie haben dabei selbst Wichtiges zur Ausgestaltung der mikrochemischen Arbeitsrichtung beigetragen. So ist z. B. die Bestimmung des Kohlenstoffs in biologischem Material durch nasse Verbrennung erst durch Ihre Arbeit und die Ihrer Mitarbeiter in befriedigender Weise gelungen. Neben dem Neuen, das Sie geboten haben, bleibt es aber Ihr nicht geringeres Verdienst, durch zahlreiche umfassende Darstellungen des mikrochemischen Wissensgutes den Arbeitsergebnissen *Pregls* und seiner Schule Eingang und unbestrittene Geltung bei den verschiedensten

Richtungen der Naturwissenschaft erwirkt zu haben. Der an Ihrem Institut durch viele Jahre geübten persönlichen Unterweisung ist es zu danken, daß heute an zahlreichen, über die ganze Welt verstreuten Forschungsstätten und Laboratorien Mikrochemiker tätig sind, die sich durch souveräne Beherrschung dieses Fachgebietes bewähren, immer wieder Neues zu seiner Vervollkommnung und damit zum Ruhm österreichischer Wissenschaft beitragen.

Dank der Vielseitigkeit Ihrer wissenschaftlichen Tätigkeit haben Sie auch andere Gebiete der Chemie durch Ihre Forschungen bereichert; so vor allem die von Ihnen besonders geliebte physiologische Chemie, die forensische, die synthetisch-organische und die Chemie der Naturstoffe. Stets aber haben Sie auch dabei immer zur Mikrochemie zurückgefunden und damit selbst das beredteste Beispiel für die umfassende Anwendbarkeit der Mikromethodik geboten. Besonders jene, die zu Ihrem unmittelbaren Kreis gehörten und die zahlreichen Studenten Ihrer Lehrkanzel wissen, daß Ihr Streben nicht nur der Mehrung wissenschaftlicher Erkenntnis, sondern in ebensolchem Maß erfolgreich der Vermittlung des Wissens als akademischer Lehrer gilt. Insbesondere den Chemikern Ihrer österreichischen Heimat, die den größten Teil der Beiträge dieses Heftes verfaßt haben, ist Ihr Festtag, den wir in einer Zeit des Wiederaufbaues unter härtesten Schwierigkeiten dennoch festlich begehen, ein willkommener Anlaß aus der Fülle und Gediegenheit Ihres Wirkens neuen Ansporn zu tatkräftiger Förderung unserer Wissenschaft zu empfangen.

Redaktion und Verlag der „Mikrochemie vereinigt mit Microchimica Acta“ sind Ihnen für stete Förderung und rastlose Mitarbeit an dem Gedeihen der Zeitschrift, deren Redaktion Sie durch lange Jahre angehört haben, zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Nehmen Sie auch von deren Seite die herzlichsten Glückwünsche mit der Widmung dieses Heftes entgegen, die Ihnen Dank und Verehrung bezeugen soll.

A. A. Benedetti-Pichler

F. Schneider

M. K. Zacherl

Hans Lieb zum 60. Geburtstag.

Von

Martha Sobotka, Wien.

(Eingelangt am 12. Juli 1947.)

Wenn ich es unternehme, eine Würdigung des Schaffens des österreichischen Mikrochemikers *Hans Lieb* zu schreiben, so erfülle ich nicht nur eine Dankespflicht gegenüber dem Mann, der seinerzeit als *Pregls* erster Assistent unsere Doktorarbeiten geleitet hat, vielmehr betrachte ich es als meine Aufgabe, die wissenschaftliche Welt daran zu erinnern, was sie *Hans Lieb* verdankt. Allzu rasch nämlich wird über der Entwicklung eines Arbeitsgebietes von so weittragender Bedeutung, wie es die quantitative organische Mikroanalyse ist, vergessen, wie es am Anfang war, als noch kein Mensch daran dachte, daß mit Substanzmengen von wenigen Milligramm eine Elementaranalyse durchführbar sei. Und wenn heute der Name *Fritz Pregl* als der eines Schöpfers und Bahnbrechers in die Geschichte der Chemie eingegangen ist, so darf nicht übersehen werden, daß alle Idee Resonanz braucht, aller schöpferischer Wille die ausführende Hand, und daß große Taten in der Wissenschaft nur zustande kommen durch die Hingabe jener, die es über sich bringen, selbstlos einem Werk zu dienen. Unter den vielen, die an dem Ausbau der von *Pregl* geschaffenen Methodik teilhaben, nimmt *Hans Lieb* eine außerordentliche Stellung ein: er ist sein Mitarbeiter gewesen, als Mikroanalyse im Werden war, und er hat sein Erbe angetreten, als sie vollendet war. Zwei Jahrzehnte hat *Hans Lieb* seine ganze Arbeitskraft in den Dienst der Mikrochemie gestellt und hat sich erst nach *Pregls* Tod jenen Problemen widmen können, die ihn vorwiegend interessierten: den physiologisch-chemischen.

Diese Zeitspanne und die in ihr begriffene Leistung läßt sich erst richtig werten, wenn wir zwei von *Hans Lieb* in der Zeitschrift *Mikrochemie* veröffentlichte Arbeiten aufmerksamer lesen, als wir nur mit Tatsachen befaßte Menschen dies gewöhnlich tun. Die eine ist der Nachruf für seinen Meister: *Fritz Pregl zum Gedächtnis* (1931), die andere ein Vortrag: *Entwicklung und Fortschritte der quantitativen organischen Mikroanalyse*, gehalten auf der 44. Hauptversammlung des Vereines Deutscher

Chemiker in Wien (26. bis 30. Mai 1931), die nahezu ausschließlich im Zeichen der Mikrochemie stand.

In der erstgenannten gibt *Hans Lieb* eine Schilderung von *Pregls* Tätigkeit in Innsbruck, in den Jahren 1910 bis 1913. „Dort entstand in den Grundzügen sein großes Lebenswerk, die quantitative organische Mikroanalyse, die seinem Namen Weltgeltung verschaffte. Indem er sich zunächst der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes zuwandte, beschritt er fast vollkommenes Neuland. — Bis zum Ende des Jahres 1911 hatte er die sich gestellte Aufgabe, für die Elementaranalyse Methoden mit wesentlich geringeren Substanzeinwaagen zu schaffen, im allgemeinen erreicht. — Rastlos arbeitete er jedoch an der Vervollkommnung und Verfeinerung der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes weiter, schuf an Stelle der früheren empirischen Schnellmethode eine exakte gasvolumetrische Stickstoffbestimmung sowie eine neue bequeme Methode zur Bestimmung des Halogens und des Schwefels; auch für die Ermittlung von Atomgruppen in organischen Verbindungen arbeitete er damals schon Verfahren aus, so daß die quantitative Bestimmung der Methoxyl- und Methylimidgruppen, sowie der Carboxylgruppen mit Einwaagen von nur 2 bis 5 mg durchführbar wurden. Und schließlich machte er damals die ersten erfolgreichen Versuche zur Mikrobestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung.“

Wir sehen aus diesen wenigen Zeilen, wie „Die quantitative organische Mikroanalyse“ entstanden ist. Nicht in einzelner fortschreitender Bemühung von Methode zu Methode, sondern sogleich in der Totalität ihrer Problematik erfaßt und experimentell auf breiter Front in Angriff genommen. So — und nur so —, in dieser Umfaßtheit, ergibt sich wissenschaftliches Neuland dem Forscher, der es betritt.

Und *Lieb* schreibt weiter: „*Pregls* Arbeitsintensität war damals so groß, daß wir tagtäglich erst spät abends das Laboratorium verließen, um nach gemeinsamem Abendessen ins Kaffeehaus zu wandern und dort noch stundenlang über alle experimentellen Ergebnisse und Fehlermöglichkeiten der Methoden nachzusinnen und den Bau neuer Apparate auf einfachen Rechnungszetteln zu entwerfen.“

Wer *Pregl* gekannt hat, weiß, daß er der Typ eines Spannungsmenschen gewesen ist. Stets mußte er ein Publikum haben, auf das er wirken konnte, in welcher Wirkung er sich selbst begriff. Darum ist *Pregl* ein so glänzender Lehrer gewesen, darum kamen in sein Institut Menschen aus aller Welt, um seine Methoden von ihm persönlich zu lernen, daher stand er in so vielfältiger freundschaftlicher Beziehung zu seinen Fachgenossen. Von ihm strahlte etwas aus, dem sich keiner zu entziehen vermochte: das absolut Bezwingende eines ewig bewegten Geistes. Vergewärtigen wir uns jene Abende, an denen Meister und Mitarbeiter die Ereignisse des Tages diskutierten, dann wird klar, weshalb *Hans Lieb*

diese auszeichnende Rolle durch so viele Jahre spielen durfte. Er war seiner Natur nach *Pregls* Gegenpol. Kühl, kritisch, von einer Gehaltenheit, die wir oft an ihm bewundert haben, und von einer Objektivität in der Betrachtung wissenschaftlicher Ergebnisse und Zusammenhänge, die man selten finden wird. Wenn *Pregl* in seiner Monographie: Die quantitative organische Mikroanalyse (Springer, Berlin 1917) schreibt, daß eine „niedrige oberflächliche Schätzung“ ergeben habe, daß für die Gewinnung der notwendigen Einsicht bei der Ausarbeitung seiner Methodik rund 10.000 Präzisionswägungen erforderlich waren und gelegentlich der Anführung der Namen der Gäste, die sich in seinem Institut bis zum Ausbruch des ersten Weltkrieges seine Verfahrensweisen angeeignet haben: „dabei hatte ich, unterstützt durch die Sorgfalt des Herrn Dr. *Lieb*, reichlich Gelegenheit zu beurteilen, welche Maßnahmen und Handgriffe sich für die allgemeine Empfehlung eignen und welche nicht, und das bisherige Erfahrungsmaterial somit wesentlich zu bereichern — — —. Nicht unwesentlich wurden unsere Erfahrungen noch dadurch gesteigert, daß es Herr Dr. *Lieb* stets gerne übernommen hat, auf Wunsch der verschiedenen Fachgenossen Mikroanalysen auszuführen, wodurch wir Gelegenheit fanden, nicht nur Körper der verschiedensten Konstitution zu untersuchen, sondern bei der Häufigkeit der Fälle in die Lage kamen, allen möglichen störenden Vorkommnissen wenigstens einmal zu begegnen und sie vermeiden zu lernen“, dann dürfte es auch uns, den Schülern, schwerfallen, diesen ungeheuren Einsatz an exakter Arbeitsleistung, an Geduld und Aufopferung voll einzuschätzen.

Denn, so schreibt *Lieb* in der genannten Arbeit weiter: „zur Lösung all der mühevollen und zeitraubenden mikroanalytischen Probleme, die heute so sorgfältig durchgearbeitet und erprobt sind, daß sie auch bei mittelmäßiger Geschicklichkeit leicht erlernt werden, stand *Pregl* nicht etwa ein großer Stab von Mitarbeitern zur Seite. Er schaffte vielmehr am liebsten allein, da er selbst am Experimentieren und Beobachten die größte Freude hatte, und ließ sich dabei höchstens von einem Assistenten unterstützen. So ist es zu verstehen, daß nur wenige an der Entwicklung des großen Werkes haben mitwirken können: *Max de Crinis*, der erste Assistent *Pregls* in Innsbruck, darauf *S. Edlbacher* und dann durch viele Jahre der Verfasser dieser Zeilen“.

Blättern wir in der Monographie *Pregls*, so sehen wir *Hans Lieb* bei der Ausgestaltung der einzelnen Methoden an der Arbeit. So urteilt *Pregl* nach der Vollendung der neuen *Halogenbestimmung* im Perlenrohr: „ein einwandfreies Verfahren, das vollkommen beherrscht werden kann und dessen allgemeinste Anwendbarkeit durch die vielen von Herrn Dr. *Hans Lieb* ausgeführten Bestimmungen an den verschiedensten Körperklassen angehörenden Körpern erwiesen wurde“. Am Schlusse des Kapitels über die *Methoxyl-Äthoxylbestimmung* heißt es: „Herr Dr.

Hans Lieb hat es unternommen, die jüngst von *Kirpal* und *Bühn* in Prag empfohlene Abänderung bei der mikroanalytischen Bestimmung der Methoxylgruppen zu versuchen“. Der wesentliche Erfolg dieses Versuches, der später auf die Bestimmung der *Methylimidgruppe* ausgedehnt wird, ist, daß der Mikrochemiker „in der Lage ist, aus einem Unterschiede zwischen den auf gravimetrischem (*Pregl*) und den auf titrimetrischem (*Lieb*) Wege gewonnenen Zahlen zu entscheiden, ob alle durch die gravimetrische Methode ausgewiesenen Methylgruppen auch wirklich Methylgruppen sind oder nicht“. Gelegentlich der Darstellung der mikroanalytischen Bestimmung der *am Stickstoff sitzenden Methylgruppen* schreibt *Pregl*: „im Winter 1915 wurde die Sache von mir im Verein mit Herrn Dr. *Lieb* neuerlich in Angriff genommen (die ersten Versuche waren in Innsbruck unternommen worden). Von den vielen Formen der Apparate, die anfänglich versucht wurden, hat sich die nachstehende als einwandfrei erwiesen“. Und endlich finden wir bei der *ebullioskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes* die Bemerkung, daß *Pregl* sich schon bei den ersten gelungenen Versuchen der Mitarbeit von Herrn Dr. *Lieb* zu erfreuen hatte.

Kapitel VII: *Die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen* ist von *Hans Lieb* allein bearbeitet. Es ist charakteristisch für die Überlegenheit des Verfassers der eigenen Leistung gegenüber, wenn dieses Kapitel folgend beginnt: „Die Ausarbeitung einer mikroanalytischen Methode zur Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen konnte insofern mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden, als die Vorbedingungen für das Gelingen schon geschaffen waren.“ Als diese Vorbedingungen erkennt *Lieb*, daß durch die Untersuchungen von *v. Lorenz* Klarheit über die Reaktion gewonnen war, deren Eignung für mikroanalytische Zwecke darin besteht, daß zur Auswägung eine Bestimmungsform gelangt, die rund 69mal schwerer ist als der darin enthaltene Phosphor, und daß für das Sammeln und Wägen des Ammonium-Phosphormolybdatniederschlages die technischen Mittel — das Filterröhrchen (*Pregl*) und die automatische Absaugvorrichtung (*Wintersteiner*) — bereits vorhanden waren. Es war also nur noch ein einfaches Verfahren zur Oxydation der organischen Substanz und die Überführung des Phosphors in Phosphorsäure zu finden. Hierbei hat *Lieb* zwei Wege beschritten: den Aufschluß der organischen Substanz mit Soda und Salpeter im Platinschiffchen durch Erhitzen im Sauerstoffstrom in einem Verbrennungsrohr und später die nasse Verbrennung mit Schwefelsäure und Perhydrol im Kjeldahlkölbchen. Die letztere, um Serienanalysen zu ermöglichen, während der Aufschluß jeweils nur an einer Probe vorgenommen werden kann. *Lieb* schließt seine Ausführungen mit dem Hinweis, daß „auch für Arsenbestimmungen die Methode ohne Schwierigkeiten wird angewendet werden können, sofern sich das Arsen der organischen Substanz durch oxydierende

Schmelzen leicht in Arsensäure überführen läßt“. Tatsächlich finden wir in der 2. Auflage (1923) das VII. Kapitel unterteilt in *die gravimetrische Bestimmung des Phosphors und die des Arsens*. Die Oxydation der arsenhaltigen Substanz erfolgt zuerst im geschlossenen Rohr (Bombe) mit Salpetersäure, später — entsprechend einer Publikation von Lieb und Wintersteiner: *Vereinfachungen und Fortschritte in der mikroanalytischen Bestimmung des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen* (1924) — ebenfalls im Kjeldahlkölbchen. Die Arsensäure wird mit Magnesiamixtur als Magnesium-ammoniumarseniat gefällt, der Niederschlag in einem Mikro-Neubauer-Tiegel gesammelt, geglüht und als Pyroarseniat ausgewogen. Die Ergebnisse — auch bei Verbindungen komplizierter Natur — liegen innerhalb von 0,1 bis 0,2% Abweichung vom berechneten Wert. Die Methode ist, wenn auch in gekürzter Fassung, in die von H. Roth bearbeiteten Neuauflagen (1935, 1947) von Pregls Buch übernommen.

Aber nicht nur im Laboratorium kämpft Hans Lieb an der Seite Pregls um die Vollendung des großen Werkes, sondern auch am Schreibtisch. In Abderhaldens Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden, am gleichen Orte also, wo Pregl im Jahre 1912 erstmalig seine Erfolge den Fachgenossen bekanntgegeben hatte — ohne daß jene davon besondere Notiz genommen hätten — erscheint 1919 eine umfangreiche Publikation: *Die organische Mikroanalyse nach Fritz Pregl*. Wenn der Verfasser in der Einleitung schreibt, daß er diese Aufgabe übernehmen durfte, weil er die Entwicklung der Methoden größtenteils „miterlebt“ und an ihrer Ausarbeitung „teilgenommen“ habe und daß er bei der Anordnung des Stoffes und der Schilderung der einzelnen Verfahrensweisen sich „ziemlich genau“ an jene in Pregls Monographie (1917) halte, dann ist man erschüttert über ein solches Maß von Bescheidenheit, besonders im Hinblick auf jene Nachfahren Pregls, die Kritik geübt und sich in Verbesserungsvorschlägen erschöpft haben. Im Jahre 1921 finden wir in Abderhaldens Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden neuerlich eine Veröffentlichung über: *Die Mikroelementaranalyse nach Fritz Pregl*, einen Aufsatz über: *Mikromethoxyl- und Methylimidbestimmung* und eine Einzeldarstellung der *Mikroanalytischen Bestimmung des Kupfers*, die ja für den Biologen von besonderem Interesse sein mußte. Und als 1923 Pregls Leistung durch die höchste wissenschaftliche Auszeichnung, den Nobelpreis für Chemie, ihre gültige Anerkennung fand, hat Hans Lieb für den 1. Band der Zeitschrift Mikrochemie eine Würdigung seines Schaffens geschrieben, die in ihrer Schlichtheit die geistige Haltung erkennen läßt, in der durch ein Jahrzehnt Meister und Mitarbeiter am Werk gewesen sind.

Als am 13. Dezember 1930 Fritz Pregl völlig unerwartet starb, übernahm Hans Lieb ein Erbe, über das nicht verfügt worden war. Wenn wir im 9. Band der Mikrochemie (1931) von der Errichtung der Pregl-

Stiftung in der Akademie der Wissenschaften in Wien lesen, dann erinnern wir uns mit tiefem Bedauern daran, daß *Pregl* weit Größeres gewollt hat: die Errichtung einer Forschungsstätte für Mikrochemie in Österreich. Aber nicht nur, was in die Zukunft geplant worden war, war vernichtet, sondern auch das große und schöne Institut war unversorgt zurückgeblieben. *Hans Lieb* wurde mit der Supplierung der Lehrkanzel betraut, ohne jede Zusicherung, daß er später als Nachfolger berufen werden würde. In dieser schweren Zeit hatte er nicht nur mit finanziellen Sorgen zu kämpfen, denn mit *Pregls* Hingang waren bedeutende Hilfsquellen versiegt, sondern er hatte auch aller persönlichen Schwierigkeiten Herr zu werden, mit denen die Umwelt jene beglückt, die das Erbe eines Großen verwalten. Die ungeheure Arbeitsleistung, die *Hans Lieb* damals vollbracht hat, hat in der Tat verhindert, was unter ähnlichen Bedingungen so oft geschieht: daß ein Institut mit einem berühmten Namen seine Bedeutung verliert. Wohl waren der Mikroanalyse, wie *Pregl* selber schrieb, neue Pflanzstätten in der weiten Welt erstanden, aber noch war es notwendig, die Tradition zu wahren, über der Entwicklung zu wachen und in fortdauernder Bemühung zu ihrer Vollendung beizutragen. Davon geben die Arbeiten Zeugnis, die *Hans Lieb* nach *Pregls* Tod veröffentlicht hat.

Professor *v. Euler* hat mir gelegentlich eines Vortrages, den ich in Schweden über *Pregls* und *Emichs* Schaffen hielt, erklärt: Methoden seien uninteressant, die Probleme seien das Wesentliche in der Naturwissenschaft, und man müßte daher sagen, daß Mikrochemie mit Forschung nichts zu tun hätte. Sicherlich gründet Forschung wesentlich in der Idee, die sich eines Fragenkomplexes bemächtigt, in der Phantasie, die verborgene Zusammenhänge intuitiv aufspürt und in der Konsequenz experimenteller Arbeit, die Phänomenen ihre Bedeutung abringt. Aber wie könnte jemals ein Forscher auch nur einen Schritt ins Unbekannte tun, wenn er nicht die Gewißheit hätte, daß eine Legion von Wissenschaftlern in unermüdlicher Anstrengung mit dem Ausbau der Methodik befaßt ist, die jenem nur Mittel zum Zweck sein darf! Und ist nicht die Erfindung eines neuen Apparats, die Entdeckung eines neuen Verfahrens gleicherweise schöpferische Tat? *Ludwig Moser*, Professor für analytische Chemie an der Technischen Hochschule Wien, hat in einem geistvollen Aufsatz darauf hingewiesen, daß zuzeiten von *Berzelius*, *Gay-Lussac*, *Wöhler*, *Dumas*, *Bunsen* und *Liebig* jeder Chemiker Analytiker gewesen sei, daß aber in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, als die organische Chemie in der Entwicklung war und die chemische Synthese im Brennpunkt des Interesses stand, schon die irrige Meinung sich verbreitet habe, analytische Chemie sei nur eine Hilfswissenschaft und nicht wert, daß man sich um ihrer selbst willen mit ihr befasse. Daß aber später — unter dem befruchtenden Einfluß der allgemeinen und physi-

kalischen Chemie — eine neue Methodik, wie etwa die Spektralanalyse, neue Aussichten auf diesem Arbeitsgebiet eröffnet habe und die Mikroanalyse sozusagen nur eine Erscheinungsform der Bestrebungen zur Verfeinerung der Mittel unserer Wissenschaft darstelle.

Wenn andererseits behauptet wird, die Erarbeitung einer Mikromethode nach dem Prinzip einer bereits bekannten Makromethode sei keine wissenschaftliche Leistung, weil das Prinzip das Wesentliche sei, so läßt sich darauf antworten, daß es, wie wir alle wissen, unendlich viele Möglichkeiten gibt, ein Prinzip auszuwerten. Denn wir pflegen sehr wohl zu unterscheiden zwischen einer eleganten und einer schwerfälligen, einer einfachen und einer komplizierten Methode, einem handlichen und einem unhandlichen Apparat, und jede Lösung eines methodisch-apparativen Problems ist selbstverständlich etwas absolut Neues, auch wenn noch so viel erfolgreiche Versuche schon vorlägen. Beim Übergang vom Makro- zum Mikroverfahren handelt es sich überdies nicht, wie *Pregl* so schön gesagt hat, um „eine Verschiebung des Dezimalpunktes“; denn um eine solche Verschiebung im Falle der Elementaranalyse zu bewerkstelligen, hätte er nicht Jahre seines Lebens opfern müssen. Indem die Mikromethode mit Substanzmengen operiert, die um eine Zehnerpotenz kleiner sind, ergeben sich völlig neue Versuchsbedingungen, deren Erkennung und Meisterung eine ebenso bedeutende wissenschaftliche Leistung darstellt, wie die Ausarbeitung der Makromethode. Meist aber eine ungleich schwieriger zu vollbringende, weil hier der Erfolg in besonderer Weise an den guten Einfall, an das Fingerspitzengefühl und an die Exaktheit der Beobachtung gebunden ist.

Wir verdanken *Hans Lieb* eine neue *Mikrobestimmung des Kohlenstoffs durch nasse Verbrennung* (1931), und wer die Arbeit in der Mikrochemie nachliest, wird eine Unmenge von Literaturzitaten darin angeführt finden. Es läge also wieder die Frage nahe: wozu? Da schon so viele Andere sich um die Lösung dieser Aufgabe bemüht haben, seit *J. Messinger* im Jahre 1888 zum erstenmal in den Berichten darüber publiziert hat. Denn es waren durch diese Untersuchungen nicht nur die Bedingungen der Makromethode einwandfrei erkannt, sondern es gab schon zwei Mikromethoden, von denen die von *Nicloux-Boivin* auch apparativ durchaus befriedigen konnte. Die Entwicklung eines Mikroverfahrens war hier nämlich eine Notwendigkeit gewesen, weil eine Analyse in makro eine Zeit von 3 bis 5 Stunden in Anspruch nahm und einen Materialaufwand von 150 bis 250 g reinste konzentrierte Schwefelsäure und 10 bis 20 g reinstes Kaliumbichromat erfordert. Aber dieses Verfahren mußte *Hans Lieb* als physiologischen Chemiker besonders interessieren, da es vorwiegend für biologisches Material in Betracht kam, und er unterzog daher die Ergebnisse seiner Vorgänger der ihm eigenen objektiven Kritik. Sein Ziel war, im Sinne der Tradition *Pregls*, eine „allgemein anwendbare exakte Mikro-

methode“ auszuarbeiten, und er faßt, als es erreicht war, das Resultat in folgenden Worten zusammen: „danach läßt sich in allen organischen Substanzen bei einer Einwaage von 2 bis 5 mg, entsprechend einem Kohlenstoffgehalt von 1 bis 3 mg, in einem einfach zu handhabenden Apparat bei kurzer Zeitdauer (rund 1 Stunde) und geringem Reagenzienaufwand die Bestimmung mit einer Genauigkeit von mindestens 0,3% ausführen“.

Wie ist dieser Erfolg erzielt worden, und worin besteht hier die Leistung und das Neue? Vergleichen wir die Abbildungen des Apparates von *Nicloux-Boivin* und der Apparatur von *Lieb-Krainick*, so wird der Fachmann sagen, daß der erstere ungleich einfacher ist und im Grunde eine sehr glückliche Lösung darstellt. Aber das mit ihm durchzuführende Verfahren ist nicht einfach. Denn nach Beendigung der Oxydation der zu untersuchenden Substanz beginnt ein mühseliges, zu Fehlern verleitendes Manipulieren. Die Kalilauge, in der das entstandene Kohlendioxyd absorbiert ist, muß quantitativ aus dem Kugelaufsatz des Apparats in ein Zentrifugenglas gespült werden, das gefällte Bariumkarbonat abgeschleudert, gewaschen, in Salzsäure gelöst und in ein neues Gefäß überbracht werden, in welchem die überschüssige Säure mit Kalilauge in der Hitze zurücktitriert werden kann. Wenn auch die ganze Bestimmung nicht mehr als 40 Minuten nimmt, so erfordert sie immerhin Geschicklichkeit und vor allem dauernde Aufmerksamkeit von seiten des arbeitenden Chemikers. Kommt hinzu, daß der Apparat sozusagen um seinen Sinn gebracht wird, indem das Produkt der im geschlossenen System abgelaufenen Reaktion während dieser Operationen der CO_2 -haltigen Laboratoriumsluft bedenkenlos ausgesetzt wird, ganz ebenso wie die Reaktionsteilnehmer ohne Prüfung auf Reinheit eingesetzt worden sind. Betrachten wir hingegen das von *Hans Lieb* ausgearbeitete Verfahren, so kann es als eine ideale Lösung der gestellten Aufgabe bezeichnet werden, die aus einer reichen Erfahrung in der Verwendung und Handhabung mikrotechnischer Mittel gelungen ist. Der Apparat, in dem die nasse Verbrennung stattfindet, ist ein einfacher Kjeldahl-Schliffkolben, in dem ein Glasstück sitzt, das die Verbindung zum Rohr für die nachfolgende trockene Verbrennung herstellt. In dieses Verbindungsstück ist ein Trichter, mit Meßeinteilung für die Oxydationssäure und Staubkappe versehen, eingeschliffen, und durch diese ganze Anordnung hindurch ist das Gaszuleitungsrohr für den Sauerstoff geführt, das im Trichter mittels Innenschliff drehbar fest sitzt und so seinen Verschluß bildet. Was die Vorlage anlangt, so ist es allerdings etwas ungewohnt, zwei Auslaufkapillaren von Büretten, ein Gaszuleitungs- und ein Gasableitungsrohr (zur *Mariotteschen* Flasche) in einem einzigen Gummistopfen vereinigt zu sehen — aber welcher Vorteil ist durch diesen Schönheitsfehler erreicht! Denn nun besorgt ein kleiner Gasverteiler mit Frittenplatte die quantitative Absorption des Kohlendioxyds in der vorgelegten

Barytlauge, und die Titration der überschüssigen Lauge kann sogleich in der Vorlage vorgenommen werden, die zu diesem Zwecke frei beweglich am Ende der vollkommen geschlossenen Apparatur angebracht ist. Nehmen wir hinzu, daß jeder „Blindwert“ bei der Bestimmung dadurch ausgeschaltet ist, daß *Lieb* mit einer Oxydationssäure arbeitet, die die Chromatsalze in hoher Konzentration gelöst enthält und völlig kohlenstofffrei gemacht worden ist, während bisher die Salze, in Substanz eingetragen, einen von Fall zu Fall verschieden großen Fehler verursachten, so wäre es kaum möglich, auch nur irgendeine Abänderung der Methode vorzuschlagen. Sie ist in der Tat allgemein anwendbar, exakt und leicht durchführbar, weil sich während der Bestimmung die einzelnen Vorgänge von selbst vollziehen und keiner Beobachtung bedürfen.

In zwei Publikationen: *Notiz über die Heizgranate nach Dr. Schöbel für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Pregl* (1933) und *Absorptionsapparate nach Pregl zur Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs* (*Lieb-Soltys* 1936) setzt sich *Hans Lieb* mit zwei Bestandteilen der Mikro-CH-Apparatur auseinander, die von allem Anfang an Schwierigkeiten verursacht haben. Es ist für uns, die wir mit Ultrathermostaten und elektrischer Innenheizung arbeiten, kaum glaublich, daß ein Ding wie die „Granate“ jemals ein Problem gewesen ist — und doch ist es so. Sie hat eine Geschichte, die von 1910, wo sie ein einfacher Kupferblock gewesen ist, bis 1936 dauert, da sie zur Hohlgranate „ohne Schliff“ aus Duranglas wurde. Bekanntlich muß bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs die Bleisuperoxydschicht im Verbrennungsrohr auf konstanter Temperatur gehalten werden, die nicht unter 170° und nicht über 200° C liegen soll. Für diesen Zweck würden wir zweifellos einen automatisch einstellbaren Elektroheizkörper verwenden, aber zu *Pregls* Zeiten konnte man konstante Temperaturen nur durch Mantelgefäße mittels konstant siedender Heizflüssigkeiten erzielen. Daher lag an der betreffenden Stelle das Verbrennungsrohr in einem auf einem Stativ montierten zylindrischen Hohlkörper aus Metall, der mit einem eingekitteten Steigrohr versehen war und mit einem im Stativ eingebauten Mikrobrenner erhitzt wurde. Da als Heizflüssigkeiten für das vorgesehene Temperaturintervall Dekalin oder Cymol in die Granate eingefüllt wurden, kam es nicht selten zu Bränden an der Kittstelle oder durch Übersieden der Flüssigkeit, wenn zu scharf angeheizt worden war — man konnte ja die Füllung nicht sehen. *Pregls* Assistent *A. Verdino*, der in den „Mikrokursen“ immer wieder diese betrüblichen Erfahrungen machen mußte, hat daher gemeinsam mit dem Institutsmechaniker *Orthofer*, der ein technisches Talent war, der Granate eine Form gegeben, die schlagartig alle Mängel — auch den der schwierigen Reinigung — behob. In den Granatenkörper wurde ein dünnes Metallsteigrohr eingeschraubt, das über die ganze Länge mit Öffnungen ver-

sehen war und oben in einem kleinen Einfülltrichter endigte. Darüber wurde ein Mantelrohr aus Jenaglas gezogen, das unten in einer Korkdichtung festsaß und oben mit einer Metallkappe verschlossen war, die der Trichter wie eine Schraubenmutter niederhielt. Die auf siedende Heizflüssigkeit quoll durch die Löcher des Steigrohres in das weite Mantelrohr, kühlte sich dort ab, und es wurde so ein stetiges Sieden erzielt. Diese komplizierte Vorrichtung ist dann durch die *Schöbelsche* Glasgranate von *Schott* abgelöst worden, die *Lieb* in der genannten Arbeit für den allgemeinen Gebrauch empfiehlt, nachdem sie im Institut erprobt worden war.

Zur Absorption der Verbrennungsprodukte bei der Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs benützte *Pregl* nichtverschließbare gerade Glasröhrchen und erreichte durch Anbringung von kapillaren Verengungen und Vorkammern vor dem Absorptionsraum, daß solche Röhrchen eine hinreichende Gewichtskonstanz aufweisen, das heißt, nach dem Abwischen und 15 bis 20 Minuten langem Liegenlassen neben der Waage ihr Gewicht höchstens um 0,01 mg verändern. Die „Gewichtskonstanz“ hat *Pregl* mit dem Durchmesser der vorgeschalteten Kapillaren in Zusammenhang gebracht, den er gefühlsmäßig mit 0,1 bis 0,2 mm angegeben hat. Da nun zahlreiche Mißerfolge bei der Elementaranalyse den Absorptionsapparaten zugeschrieben wurden, die Firmen Röhrchen mit verschiedenen Abmessungen lieferten und die Mikrochemiker „Neukonstruktionen“ unternahmen, deren Vorteile mit Nachteilen erkauft waren, unterzog *Hans Lieb* in Gemeinsamkeit mit *A. Soltys* dieses Problem einer systematischen Überprüfung. Da durch sorgfältige Temperaturabgleichung von Analysenraum und Waagenzimmer ein Einsaugen feuchter Luft in die Röhrchen nicht in Betracht kam, wurde der „Absorptionsgang durch Diffusion“ zu einer Jahreszeit untersucht, in der Temperaturen von 22 bis 25° C und eine relative Feuchte von 80 bis 90% gemessen werden konnten, also unter extremen Bedingungen. Zu den Reihenversuchen wurden Röhrchen verwendet, deren Kapillaren eine lichte Weite von 0,1 bis 0,5 mm und eine Länge von 2 bis 5 mm hatten, denn es lag nahe, daß eine Variation beider Dimensionen, also nicht des Durchmessers allein, von Einfluß auf den zu verfolgenden Vorgang sein mußte. In der Tat hat sich feststellen lassen, daß die „Gewichtskonstanz“ ebenso sehr von der Länge der kapillaren Ansätze wie von ihrer Weite abhängig ist, denn es blieben selbst Röhrchen mit 0,5 mm kapillarem Durchmesser noch praktisch konstant, sofern die Länge wenigstens 5 mm betrug. In einer aufschlußreichen Tabelle sind jene Wägungen zusammengestellt, die bei verschiedener Temperatur und Luftfeuchtigkeit mit verschieden dimensionierten Kapillaren vorgenommen wurden, und es ist überraschend zu sehen, wie scheinbar geringfügige Veränderungen in der Umwelt, wie etwa ein Absinken der Temperatur um einen Celsiusgrad

oder ein Ansteigen des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft um 10%, sich in Tausendstel von Milligrammen im Gewicht der Röhrchen ausdrücken. Das Ergebnis dieser mühevollen Versuchsreihen läßt sich in einem Satz zusammenfassen: Die kapillaren Ansätze der Absorptionsapparate nach *Pregl* müssen eine Länge von 4 bis 6 mm und einen Durchmesser von 0,2 bis 0,3 mm haben, um auch unter ungünstigen klimatischen Verhältnissen die geforderte Gewichtskonstanz von 0,01 mg aufzuweisen.

In der *Molisch-Festschrift* (1936) hat *Hans Lieb* *Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse* mitgeteilt, die er gemeinsam mit *A. Soltys* gelegentlich der Abhaltung von mikroanalytischen Kursen am Institut gesammelt hat. Es sind Hinweise auf Fehlerquellen, die nicht beachtet werden, wie etwa eine längere Auseinandersetzung über den Gewichtssatz oder auf Verbesserungen in apparativer Hinsicht, wie die neue Modifikation des Kjeldahl-Pregl, dessen Handhabung — als Ganzglasapparatur — nun um soviel angenehmer geworden ist. Es wird auf Behelfe aufmerksam gemacht, die Zeit und Mühe sparen: hierher gehören das Verbrennungsrohr mit Glasfrittenplatte, der elektrische Langbrenner, ein neues Filterröhrchen, die eben erprobten Absorptionsmittel Ascarite und Anhydrone. Aber auch Beobachtungen und Handgriffe, deren Bedeutung *Pregl* immer wieder betont hat, werden bekanntgegeben. „Damit“, wie *Flaschenträger* einmal gesagt hat, „die Mikroanalyse nicht immer wieder von neuem erfunden werden muß.“

Und endlich hat *Hans Lieb* in einer Publikation *Über die Acetylbestimmung* (1941) ein Thema wiederaufgenommen, das aus den Jahren 1910 bis 1913 stammte und über das *Pregl* und *Soltys* in der *Mikrochemie* 1929 veröffentlicht haben. *Pregl* schreibt darüber: „Schon in seiner Innsbrucker Zeit ist es dem einen von uns klar gewesen, daß für die Aufklärung einer organischen Substanz mit Hilfe der Mikroanalyse auch ein lebhaftes Bedürfnis nach einer Mikro-Acetylbestimmung besteht. Daher fehlte es seit damals nicht an periodenweise angestellten Versuchen, ein solches Verfahren tatsächlich auszuarbeiten. Die ersten Versuche wurden im Vereine mit *Hans Lieb* ausgeführt.“ An diese Versuche knüpft nun *Lieb* nach beinahe drei Jahrzehnten wieder an, um der von *Pregl* geschaffenen Methode die letzte Gültigkeit zu geben.

Vergleichen wir die Abbildungen der beiden Apparaturen, so fällt als erstes die Ausschaltung des U-Rohres auf, das mit Glasperlen gefüllt war, die mit einer konzentrierten Lösung von primärem Kaliumphosphat benetzt waren. Es diente dazu, das aus der zur Verseifung der eingesetzten Substanz verwendeten p-Toluolsulfosäure entwickelte Schwefeldioxyd zu binden. Da aber am Schluß der Bestimmung die in diesem U-Rohr zurückgehaltene Essigsäure im Vakuum in die Vorlage hinüberdestilliert werden mußte und dabei die Phosphatlösung zur Trockene eingedampft wird, geschah es unter Umständen, daß staubfeine Teilchen von Phosphat

in das Kühlerrohr mitgerissen wurden und nach dem Abspülen in die Vorlage Natronlauge verbrauchten. Dieser Möglichkeit begegnete *Pregl* einfach durch einen Stopfen aus Glaswolle, doch ist immer wieder darauf hingewiesen worden, daß hier eine Fehlerquelle läge. *Pregl* hat das Schwefeldioxyd in dieser Weise ausgeschaltet, weil ihm eine andere Fehlerquelle weitaus bedenklicher erschien: nämlich das Umfüllen des Inhalts der Vorlage nach vollendeter Verseifung in ein 50-cm-Kölbchen, um die eine Hälfte mit Jodlösung zur Bestimmung des Schwefeldioxyds, die andere mit Salzsäure zur Ermittlung der gesamten Säuremenge zurücktitrieren zu können. Es ist interessant, daß *Pregl* das Problem apparativ lösen wollte, während *Lieb* gemeinsam mit seinem Assistenten Dr. *Hurka* es durch die Wahl eines anderen Titrationsverfahrens gelöst hat. Es werden darnach die gebildete Essigsäure und das Schwefeldioxyd, wie anfänglich auch *Pregl* es tat, in der vorgelegten Natronlauge miteinander aufzufangen. Dann aber wird weder „umgefüllt“ noch „geteilt“, sondern in der Hitze die von der Gesamtmenge der Säure nicht verbrauchte Lauge unter Anwendung von Thymolblau-Phenolphthalein als Indikator mit Salzsäure neutralisiert. Hierauf wird Salzsäure hinzugefügt, Jodlösung einpipettiert und mit Thiosulfatlösung zurücktitriert, wobei Stärke als Indikator dient. Die von der Essigsäure allein verbrauchte Menge an Natronlauge ergibt sich dann durch einfache Subtraktion, weil alle Lösungen gleich normal sind. Durch die Ausschaltung des U-Rohres und die Herstellung des Kühlerrohres aus Quarz ergibt sich die Möglichkeit einer Schiffsverbindung zwischen Kühler und Reaktionskölbchen, in das auch der Trichter mit Schiff eingesetzt ist. Die Gaszuleitungskapillare ist in den Kölbchenkörper eingeschmolzen, und Blasenähler und Natronkalkrohr bilden ein Stück. Damit ist aber die ganze Anordnung um die Hälfte kürzer geworden und zeigt nun eine elegante geschlossene Form.

Da ich meine Ausführungen schließe, erinnere ich mich des Tages, an dem wir *Pregl* unsere Glückwünsche zum 60. Geburtstag bringen durften. Seither ist viel geschehen, und es ist *Hans Lieb* nicht beschieden, dieses Fest freudig zu begehen. Eine Bombe hat das Institut getroffen, und schwerer Schaden ist entstanden. Aus seinen Laboratorien hat seinerzeit die quantitative organische Mikroanalyse ihren Siegeszug in die Welt angetreten — wäre es nicht denkbar, daß nun aus der Welt ein Dank zurückkäme nach Österreich, damit wir wieder aufbauen können?

Literatur.

F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse. J. Springer, Berlin 1917. — *Abderhaldens* Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, 9, 665 (1919): Die organische Mikroanalyse nach *Fritz Pregl*. — *Abderhaldens* Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, T. 3, 325 (1921): Die Mikroelementaranalyse nach *Fritz Pregl*. — Ebenda S. 535: Mikromethoxyl-

und Methylimidbestimmung. — Ebenda S. 871: Mikroelektrolytische Bestimmung des Kupfers. — Mikrochem. **1**, 63 (1923): *Fritz Pregl* — Nobelpreisträger für Chemie im Jahre 1923. — Mikrochem. **2**, 78 (1924): *H. Lieb* und *O. Wintersteiner*, Vereinfachungen und Fortschritte in der mikroanalytischen Bestimmung des Phosphors und Arsens. — Umschau **28**, 139 (1924): Entwicklung und Bedeutung der Mikroanalyse. — *Oppenheimer-Pincussen*, Die Fermente und ihre Wirkung, **3**, Die Methodik der Fermente, S. 197: Mikroelementaranalyse nach *Pregl*, G. Thieme, Leipzig 1929. — *G. Klein*, Handbuch der Pflanzenanalyse, **1**, Kap. 5 und 6: Die quantitative mikrochemische Elementaranalyse. — Bestimmung genereller Gruppen- und Radikaleigenschaften, J. Springer, Wien 1931. — *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden **1**, S. 1120: *H. Lieb* und *A. Benedetti-Pichler*, Mikrochemische Analyse, J. Springer, Berlin 1931. — Klinische Wochenschr. **10**, 238 (1931): *Fritz Pregl*, Nachruf. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 113 A (1931): *Fritz Pregl*, Nachruf für den Schöpfer und Bahnbrecher auf dem Gebiet der organischen Mikroanalyse. — Mikrochem. **9**, 105 (1931): *Fritz Pregl* zum Gedächtnis — Würdigung der Persönlichkeit und der Verdienste um die Wissenschaft. — Ebenda S. 367: *Lieb-Krainick*, Eine neue Mikrobestimmung des Kohlenstoffs durch nasse Verbrennung. — Mikrochem. **10**, 230 (1931/32): Entwicklung und Fortschritte der quantitativen organischen Mikroanalyse. — Mikrochem. **14**, 263 (1933/34): Notiz über die Heizgranate nach Dr. *Schöbel* für Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nach *Pregl*. — Mikrochem. **20**, 59 (1936): *Lieb-Soltys*, Absorptionsapparate nach *Pregl* zur Mikrobestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. — Mikrochem., *Molisch-Festschrift*, 290 (1936): *Lieb-Soltys*, Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. — Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 267 (1938): Defizitproblem und Transmutation der Elemente, zum Gedenken an Prof. Dr. *Mil. Z. Jovicic*. — Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Erg.-Werk zur 8. Aufl., T. I, S. 268: *A. Benedetti-Pichler* und *H. Lieb*, Mikrochemische Analyse, J. Springer, Berlin 1939. — Wissenschaftliches Jahrbuch der Universität Graz S. 77 (1940): Entwicklung und Fortschritte der quantitativen organischen Mikroanalyse. — Österr. Chemiker-Ztg. **43**, 43 (1940): *Friedrich Emich* zum Gedächtnis. — Mikrochem. **29**, 258 (1941): *Lieb-Hurka*, Über die Acetylbestimmung.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der
Badischen Anilin- und Sodafabrik A. G., Ludwigshafen/Rhein.

Zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen.

Von

W. Zimmermann.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt im Oktober 1944.)¹

Die quantitative Auswertung der *Vohlschen* Reaktion des Schmelzens einer Analysensubstanz mit Alkalimetall unter Überführung des Schwefels in Sulfid hat bis jetzt zu zwei prinzipiell verschiedenen, mikromaßanalytischen Arbeitsmethoden geführt.

*K. Bürger*² hat als erster auf die Möglichkeit der quantitativen Auswertbarkeit der *Vohlschen* Reaktion hingewiesen und führt seine Analysenmethode mit einem Minimum an apparativen Hilfsmitteln — ein Aufschlußbröhrchen und zwei Schliff-Erlenmeyer-Kölbchen — durch.

*W. Zimmermann*³ konnte aber nachweisen, daß die *Bürgersche* Arbeitsweise mit einer Reihe von Fehlern behaftet ist, die bei bestimmten anorganischen, insbesondere aber allen organischen Substanzen zu falschen Werten führen, und daß eine generell anwendbare, exakte jodometrische Bestimmung des gebildeten Sulfids nur nach vorheriger Trennung von der übrigen Schmelzmasse durchgeführt werden kann. Nach Überprüfung aller anderen, apparativ einfacheren Möglichkeiten wurde von uns hierfür die Destillation des durch Säure aus der Aufschlußmasse freigemachten Schwefelwasserstoffes und Absorption desselben in einer genau definierten Absorptionslösung angewandt. Der dazu entwickelte Destillationsapparat fügt sich vollkommen in den Rahmen der bei Mikroelementaranalysen üblichen apparativen Hilfsmittel; seine Handhabung

¹ Die Veröffentlichung der nachstehenden Ausführungen wurde durch zeitbedingte Ursachen verzögert. (Anm. d. Schriftleitung.)

² *K. Bürger*, 1. Mitteilung, *Angew. Chem.* **54**, 479 (1941) und 2. Mitteilung, *Angew. Chem.* **55**, 245 (1942).

³ *W. Zimmermann*, *Mikrochem.* **31**, 15 (1943).

wurde speziell auf die in unserem Laboratorium analytisch tätigen, angelernten Hilfskräfte abgestimmt.

Vor kurzem hat nun K. Bürger⁴ in einer dritten Mitteilung nochmals zu seiner Methode Stellung genommen. Er bestätigt darin *einen Teil* der von uns erkannten Fehlerquellen seiner Arbeitsweise. In der von ihm daraufhin nochmals vorgenommenen dritten Änderung seiner Arbeitsvorschrift geht Bürger von der alleinigen Annahme aus, daß nur der beim Aufschluß einer organischen Substanz entstehende elementare Kohlenstoff Jod lediglich adsorptiv binde; durch Schütteln mit überschüssiger Thiosulfatlösung soll dann das nur adsorptiv gebundene Jod aus dem Kohlenstoff wieder entfernt werden können.

Wir hatten diese Möglichkeit seinerzeit auch schon ins Auge gefaßt und die Vermutung geäußert, daß diese locker gebundene Jodmenge „vielleicht durch eine entsprechend geänderte Arbeitstechnik bei der Rücktitration mit Thiosulfat erfaßt werden könnte“.⁵ Wir mußten aber schon damals feststellen, daß beim Aufschluß organischer Substanzen neben Kohle auch noch wasserlösliche, jodverbrauchende Krackprodukte entstehen, deren „fester gebundene Jodmenge auch nicht mehr durch einen Überschuß an Thiosulfat herausgeholt werden kann.“⁶

Auf diese unsere Feststellung geht Bürger in seiner letzten Arbeitsvorschrift nicht ein. Wir haben es deshalb für notwendig erachtet, unsere damaligen Befunde, die uns zur Ablehnung seiner Arbeitsweise veranlaßten, nochmals an Hand der dritten Bürgerschen Arbeitsvorschrift⁷ einer Nachprüfung zu unterziehen.

Die geeignetsten Untersuchungsmaterialien hierfür stellten zunächst *schwefelfreie*, organische Substanzen dar. Alle Versuche wurden in den von Bürger in seiner dritten Arbeitsvorschrift beschriebenen Doppelkolben vorgenommen.

1. Versuch: Ausgehend von der Überlegung, daß die Jodanlagerung an Kohle und Krackprodukte von der Menge des angewandten Jodüberschusses abhängig sein muß, wurden zu den Aufschlußlösungen von jeweils 5 mg Naphtol *steigende* Mengen Jodlösung gegeben. Das nach

⁴ K. Bürger, Die Chemie (Angew, Chem.) 57, 25 (1944). Bei der Nacharbeitung dieser Methode haben wir zwei sinnstörende Druckfehler bemerkt: Auf Seite 25, linke Spalte, Zeile 10 von unten muß es anstatt Kaliumjodidlösung Jodlösung heißen und auf der rechten Spalte derselben Seite, Zeile 92 von oben kann nicht n/10, sondern n/50-Kaliumjodatlösung gemeint sein.

⁵ W. Zimmermann, a. a. O., S. 18 u. 19.

⁶ Aus demselben Grunde muß die Analyse organischer Substanzen auch bei Anwendung einer Treadwellschen Vakuumflasche „fehlerbehaftet“ bleiben. Die Vakuumflasche ist von uns auch nicht allgemein empfohlen, wie Bürger anscheinend annimmt, sondern nur als Mittel zur Fehleraufklärung verwendet worden. — W. Zimmermann, a. a. O., S. 17.

⁷ Von jetzt ab kurz „Bürger III“ zitiert.

Bürger III notwendige 5 Minuten lange Schütteln mit überschüssiger Thiosulfatlösung wurde mit etwa der doppelten äquivalenten Menge vorgenommen.

Tabelle 1.

Vorgelegte Jodmenge ccm n/50-KJO ₃	Geschüttelt mit ccm n/50 Na ₂ S ₂ O ₃	Verbrauchte Jodmenge ccm n/50-KJO ₃	Daraus würde sich errechnen % S
0,100	0,200	0,020	0,1
0,300	0,600	0,180	1,1
0,500	1,030	0,350	2,2
0,750	1,560	0,500	3,2
1,000	2,060	0,795	5,1
2,000	4,000	0,800	5,1
3,000	6,050	0,640	4,1
4,000	8,000	0,770	4,9

Dieselben Versuchsreihen wurden mit denselben Ergebnissen auch noch mit Rohrzucker, Benzoesäure und Acetanilid durchgeführt.

2. *Versuch*: Nach dem Ergebnis der 1. Versuchsreihe müssen umgekehrt durch Vorlage ein und derselben Menge Jodlösung bei sinkenden Einwaagen steigende Blindwerte erhalten werden. Es wurden *jeweils* 3,5 ccm n/50-Jodlösung vorgelegt. Die Naphtoleinwaage wurde von 25 mg bis 2,5 mg gesenkt. Geschüttelt wurde wiederum mit etwa der doppelten äquivalenten Menge Thiosulfat.

Tabelle 2.

Naphtoleinwaage mg	Geschüttelt mit ccm n/50- Na ₂ S ₂ O ₃	Verbrauchte Jodmenge ccm n/50-KJO ₃	Daraus würde sich errechnen % S
25,5	7,000	1,621	2,0
14,7	7,000	1,051	2,3
10,4	7,000	1,271	3,9
5,11	7,000	1,016	6,3
2,55	7,000	0,501	6,3

3. *Versuch*: Um zu beweisen, daß nicht nur elementarer Kohlenstoff allein, wie *Bürger* annimmt, sondern auch wasserlösliche Krackprodukte entstehen, die Jod verbrauchen, wurde die in Wasser gelöste Aufschluß-

Tabelle 3.

Vorgelegte Jodmenge ccm n/50-KJO ₃	Geschüttelt mit ccm n/50-Na ₂ S ₂ O ₃	Verbrauchte Jodmenge ccm n/50-KJO ₃	Daraus würde sich errechnen % S
0,100	0,225	0,015	0,1
0,300	0,620	0,180	1,1
1,000	2,040	0,335	2,1
7,000	4,045	0,585	3,7
4,000	8,010	0,620	3,9

masse (aus jeweils 5 mg Naphtol) vor dem Versetzen mit Jod, filtriert. Das Filtrat wurde nach der im 1. Versuch mitgeteilten Weise weiterverarbeitet.

Aus den Versuchen 1 bis 3 geht eindeutig hervor, daß beim Aufschluß schwefelfreier, organischer Substanzen mit Kaliummetall Zersetzungsprodukte entstehen, die bei der Weiterverarbeitung nach Bürger III aus einer vorgelegten Jodlösung eine bestimmte Menge Jod so fest binden, daß sie auch nicht mehr durch einen Überschuß an Thiosulfatlösung herausgeholt werden kann; die Höhe dieses Jodverbrauches ist abhängig von dem Verhältnis Einwaage zu Menge vorgelegter Jodlösung. Im günstigsten (besser gesagt ungünstigsten) Fall resultieren Blindwerte bis zu 6% Schwefel. Die Eigenschaft, beim Aufschluß mit Kalium jodverbrauchende Zersetzungsprodukte zu bilden, ist allen organischen Substanzen eigen. Die dadurch bedingten Fehler treten deshalb auch bei schwefelhaltigen, organischen Substanzen auf:

4. Versuch: Zu den Aufschlußlösungen von Sulfanilsäureeinwaagen (von etwa 5 mg) werden steigende Mengen überschüssiger Jodlösung gegeben. Die weitere Versuchsanordnung wie Versuch 1.

Tabelle 4. Sulfanilsäure, Theorie 18,51% Schwefel.

Einwaage mg	Vorgelegte Jodmenge ccm n/50-KJO ₃	Davon sind im Überschuß vorgelegt ccm n/50-KJO ₃	Verbrauchte Jodmenge ccm n/50-KJO ₃	Daraus errechnet % S	Fehler gegen Theorie % S
5,384	3,211	0,100	3,099	— ⁸	—
5,075	3,233	0,300	3,072	19,40	+ 0,89
5,148	3,475	0,500	3,392	21,13	+ 2,62
5,110	3,703	0,750	3,599	22,58	+ 4,07
5,042	3,913	1,000	3,535	22,47	+ 3,96
5,090	4,941	2,000	3,644	22,95	+ 4,44

Auch mit vielen anderen schwefelhaltigen, organischen Substanzen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Auf unsere Feststellung,⁹ daß auch alle kohlenstofffreien, anorganischen Körper, deren Metallkomponenten durch Kalium zu säurelöslichen Metallen reduziert werden, nach seiner Methode nicht analysiert werden können, geht Bürger ebenfalls nicht ein, obwohl auch nach seiner 3. Arbeitsvorschrift dann durch die Bildung naszierenden Wasserstoffs Jod

⁸ Die austitrierte Lösung dieses Versuches riecht noch nach Schwefelwasserstoff (Bleiacetatpapier wird geschwärzt); es ist zu vermuten, daß Jod zunächst stärker an die ungesättigten Zersetzungsprodukte gebunden wird, so daß die für diesen Versuch nur in knappem Überschuß vorgelegte Jodmenge für die Oxydation des Schwefelwasserstoffes nicht ausgereicht hat. Das Ergebnis der ersten Analyse in dieser Versuchsreihe kann deshalb nicht gewertet werden.

⁹ W. Zimmermann, a. a. O., S. 19ff.

zusätzlich reduziert wird. So fanden wir nach *Bürger* III z. B. in Abbrand 15% S anstatt 7%, in Zinkblende 35% S anstatt 32% und bei analysenreinem Eisenoxyd errechneten wir aus dem Jodverbrauch sogar 10% S.

Abschließend und zusammenfassend müssen wir feststellen, daß auch in der 3. *Bürgerschen* Arbeitsvorschrift für die quantitative Aufarbeitung der *Vohlschen* Reaktionsmasse immer noch mehrere der von uns erkannten und beschriebenen Fehlerquellen enthalten sind. Es ist deshalb unmöglich, nach den *Bürgerschen* Angaben in organischen Substanzen mit unbekanntem Schwefelgehalt zu richtigen Schwefelwerten zu gelangen. Das könnte eventuell nur dann einmal zufälligerweise der Fall sein, wenn ein außerordentlich geringer Überschuß an Jodlösung angewandt worden wäre. Auch anorganische oder organische *Metallverbindungen* sind nach der *Bürgerschen* Methode nicht generell zu analysieren.

Zur exakten, maßanalytischen Bestimmung muß deshalb auch heute noch, wie wir früher schon eingehend dargelegt haben, das gebildete Sulfid vor der jodometrischen Titration durch Austreiben als Schwefelwasserstoff mit Hilfe von Säure von den die Titration störenden Zersetzungsprodukten getrennt werden. Die von uns dafür empfohlene und beschriebene Destillationsapparatur fügt sich vollkommen in den Rahmen der bei mikroanalytischen Arbeiten üblichen apparativen Anordnungen. Dasselbe gilt auch für die Arbeitsweise, die speziell auf die Erfahrungen abgestimmt wurde, wie sie sich für die Durchführung der Analyse durch angelernte Hilfskräfte ergeben.

Erfahrungen mit der Destillationsmethode.¹⁰

Die Zahl der von uns¹¹ und auch anderen Stellen nach der Destillationsmethode inzwischen durchgeführten Schwefelbestimmungen hat eine Höhe erreicht, die es uns an der Zeit erscheinen läßt, einzelne Punkte der Methode nochmals hervorzuheben. Es soll aber im voraus betont werden, daß die Methode keinerlei Änderungen prinzipieller Art erfahren hat; es werden lediglich einige Hinweise arbeitstechnischer und apparativer Art gegeben, die den Ablauf und die Sicherheit der Analyse erhöhen sollen.

Der Aufschluß der Substanz (Seite 20ff.).

Beim *Arbeiten mit Kaliummetall* als laufend gebrauchtem Reagens sollen wegen der hohen Reaktionsfähigkeit einige gewissenhaft einzuhaltende Maßnahmen stets beachtet werden.

Wir achten z. B. streng darauf, daß jeder Analytiker nur so viel Kalium an seinem Arbeitstisch aufbewahrt, als er maximal an einem Arbeitstag aufarbeiten kann. Dies sind etwa 15 Stücke. Sie liegen in

¹⁰ Die Seitenvermerke im folgenden Text beziehen sich alle auf unsere frühere Arbeit: *Mikrochem.* **31** (1943).

¹¹ Weit über 10000 Analysen.

einer kleinen, mit Ligroin gefüllten Pulverflasche, die bei Nichtgebrauch stets in einem Email-(Färbe-)becher steht und noch durch einen darübergestülpten Glasstutzen geschützt ist.

Gefährlich können Kaliumabfälle sein; sie sollen sofort sachgemäß vernichtet werden, bzw. besser überhaupt nicht entstehen, wie wir bei der Reinigung der Kaliumkugeln (S. 21) zeigen konnten.

Der Substanzaufschluß. Wir führten früher die Aufschlußtechnik bei festen und flüssigen Substanzen verschieden durch. Beim Aufschluß fester Substanzen oder Pasten befand sich das Kaliumstückchen stets in unmittelbarem Kontakt mit der Substanz. Die Reaktion wurde dadurch eingeleitet, daß bei leicht geneigtem Reaktionsröhrchen zunächst nur das Kaliumstückchen vorsichtig von oben her erhitzt wurde, bis es zu einem Tropfen zusammensackte und dabei über die Substanz lief.

Diese Aufschlußtechnik erforderte ein gewisses Maß an Aufmerksamkeit, das daraufhin gerichtet sein mußte, zunächst nur das Kalium zum Schmelzen zu bringen, ohne dabei die Analysensubstanz mitzu-

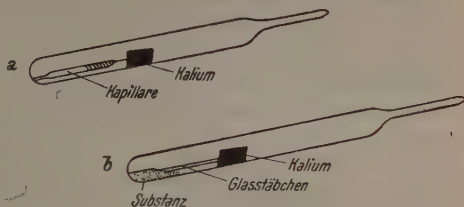


Abb. 1. Reaktionsröhrchen.
a für Flüssigkeiten, b für feste Substanzen.

erhitzen. Bei normal flüchtigen Substanzen gelang dies auch immer. Leichter flüchtige Substanzanteile (Sublimate) konnten aber unzersetzt über das noch nicht genügend hoch erhitzte Kalium hinwegsublimieren und damit der Umsetzung verlorengehen.

Das Kalium muß deshalb beim Schmelzbeginn so weit von der Analysensubstanz entfernt gehalten werden, daß ein Wärmeübergang dorthin zunächst ausgeschlossen bleibt. Hierfür hat sich die von uns beim Aufschluß von Flüssigkeiten gewählte Form sehr gut bewährt. Wir verwenden sie deshalb jetzt beim Aufschluß aller Substanzen. Bei flüssigen Analysensubstanzen dient die Flüssigkeitskapillare selbst als Halterung für das Kaliumstückchen (Abb. 1a). Bei festen Substanzen und Pasten wird das Kalium auf ein dünnes Glasstäbchen aufgespießt (Abb. 1b).

Nachfolgend *das für alle Substanzen gemeinsame Aufschlußverfahren*. Die Substanzeinwaage wird verlustfrei auf den Boden des Reaktionsröhrchens gebracht; feste Substanzen mit Hilfe eines Wägeröhrchens¹²

¹² Es ist empfehlenswert, Wägeröhrchen aus Quarzglas zu nehmen, die, sofern darin rein organische Substanzen abgewogen wurden, zur Reinigung nur ausgeglüht zu werden brauchen. Auch feucht gereinigte Röhrchen können durch direktes Erhitzen in der Mikroflamme schnell getrocknet werden. Die Abkühlung auf Zimmertemperatur erfolgt sehr schnell.

nach *H. Lieb* und *H. G. Krainick*, Pasten in einem Glasnöpfchen und Flüssigkeiten in einer Kapillare,¹³ Haarkapillarenspitze nach unten. Dann entnimmt man mittels Pinzette der Aufbewahrungsflasche ein etwa 120 bis 150 mg wiegendes Kaliumstückchen¹⁴ (bei Spurenbestimmung 200 mg), befreit es flüchtig von anhaftendem Ligroin durch leichtes Pressen zwischen Filtrierpapier und formt es dabei so, daß es bequem in das Reaktionsröhrchen hineinpaßt. Das gepreßte Kaliumstückchen wird, wenn es sich um die Analyse von festen oder pastenförmigen Substanzen handelt, auf ein etwa 25 mm langes und 0,5 mm dickes Glasstäbchen (keine Kapillare) aus gewöhnlichem, schwefelfreiem Glas aufgespießt (Abb. 1b) und — Glasstäbchen voran — vorsichtig auf die Substanz gleiten gelassen. Flüssigkeiten werden in eine Kapillare eingewogen, auf deren geschlossenes Ende das Kalium ebenfalls aufgespießt wird.

Das Reaktionsröhrchen wird, ohne daß dabei das Kalium schon zum Schmelzen kommen darf, vor einer kleinen Gebläseflamme zugeschmolzen; man zieht dabei den oberen, kürzeren Teil des Röhrchens mit einer Pinzette ab. Das zugeschmolzene Reaktionsröhrchen soll eine Länge von 6 bis 7 cm haben.

Der Aufschluß wird zunächst dadurch eingeleitet, daß das Kalium bei fast waagrecht gehaltenem Reaktionsröhrchen mittels einer Mikroflamme zum Schmelzen gebracht wird. Durch stetes Drehen des Reaktionsröhrchens — es wird dabei zunächst mit beiden Händen sowohl am ausgezogenen Ende, wie auch am Boden, wo sich die Substanz befindet, gehalten — wird erreicht, daß das Kalium an dieser Stelle zu einem Ring an die Glaswandung anschnilt. Dabei auftretende organische Dämpfe sind ohne Belang, sie rühren noch nicht von Analysesubstanz her, sondern sind Ligroindämpfe, die aus dem Kalium herausdestillieren.

Wenn ein zu großes Kaliumstück genommen wurde, kann es vorkommen, daß sich ein Propf und kein Ring bildet. Bei der Weiterverarbeitung muß danach getrachtet werden, diesen Pfropf zu einem Ring zu öffnen, bevor die später auftretenden Substanzdämpfe den Kaliumpfropf nach oben treiben, wodurch eine quantitative Reaktion zwischen beiden erschwert würde.

Das Kalium wird so stark erhitzt, daß Kaliumdämpfe zu sehen sind. Unter stetem, weiteren Drehen und Erhitzen wird dann das Reaktionsröhrchen langsam senkrechter gestellt, wodurch das geschmolzene Kalium, die gesamte Reaktionsröhrchenwandung benetzend, in Form eines sich

¹³ Wegen der Wahl der Glassorte für Kapillaren vgl. *W. Zimmermann*, a. a. O., S. 21.

¹⁴ Wir verwenden gegenüber früher jetzt größere Kaliumstückchen, damit trotz des beim Herunterschmelzen unvermeidlichen Verlustes durch Hängenbleiben an der Reaktionsröhrchenwandung noch genügend Kalium zur Substanz gelangt.

verbreiternden Ringes auf die am Boden des Reaktionsröhrchens liegende Substanz (oder dort aus der Flüssigkeitskapillare austretende Flüssigkeit) zuläuft. Wenn der heiße Kaliumring sich der Analysensubstanz nähert — ein Pfropf muß sich spätestens jetzt zu einem Ring öffnen — beginnt die Substanz, ohne daß sie bis jetzt schon direkt erhitzt wurde, zu verdampfen. Die Dämpfe dringen durch den Kaliumring und werden dort fast unmerklich umgesetzt.

Das Reaktionsröhrchen wird von jetzt ab nur noch am oberen zugeschmolzenen Ende gehalten. Unter stetem weiteren Drehen und Erhitzen wird der Kaliumring bis zum Reaktionsröhrchenboden heruntergeschmolzen, damit auch die dort noch befindlichen, unvergasbaren Substanzrückstände mit heißem Kalium zur Reaktion kommen. Die Reaktionsröhrchenwandung muß in der Nähe des Röhrchenbodens so lange erhitzt werden, bis die Substanzrückstände auch vollständig mit Kaliumschmelze durchsetzt sind. Die Hauptmenge der Kaliumschmelze darf nicht an der obersten Stelle des Schmelzringes hängen bleiben, sondern soll sozusagen „heruntergeholt“ werden. Die Reaktion ist beendet, wenn das Kalium den Boden des Reaktionsröhrchens erreicht hat. Mit dem Öffnen des Reaktionsröhrchens durch Erhitzen der Spitze in einer Mikroflamme wird gewartet, bis das Kalium erstarrt ist. Das geöffnete Reaktionsröhrchen wird jetzt mit einer Pinzette gefaßt und von allen Seiten bis hinauf zur Spitze nochmals kräftig durchgeglüht. Es wird dabei waagrecht gehalten, damit das Kalium nicht zu einem Klumpen zusammenschmilzt, wodurch später die Auflösung in Methylalkohol sehr verzögert würde. Zum Schluß wird die Kapillare über der Flamme wieder geschlossen und das Reaktionsröhrchen zum Abkühlen bis zur weiteren Verarbeitung abgelegt.

Wir haben das früher von uns nur für Flüssigkeiten empfohlene, jetzt aber allgemein angewandte Aufschlußverfahren nach dem Gegenstromprinzip hier nochmals ausführlich beschrieben, da uns aus den dargelegten Gründen seine Anwendung bei *allen* Substanzen zweckmäßig erscheint. Durch die räumliche Trennung von Kalium und Substanz zu Beginn des Schmelzvorganges wird sicher erreicht, daß zunächst einmal nur das Kalium auf die notwendige Reaktionstemperatur gebracht werden kann, bevor die Analysensubstanz thermisch zersetzt wird. Diese Erkenntnis ist vor allem für die Analyse solcher Substanzen wichtig, die einerseits eine hohe Reaktionstemperatur mit dem Kalium verlangen, anderseits aber schon bei niederen Temperaturen flüchtig sind oder abdestillieren (Flüssigkeiten und leicht sublimierbare Substanzen).

Der Destillationsapparat (Seite 24 ff.).

Auf Vorschlag der Firma *Paul Haack*, Wien, hat der Destillationsapparat eine glasblasetechnisch erwünschte Veränderung erfahren. Der

Rückflußkühler wird jetzt direkt über dem Quarzzersetzungskölbchen angeblasen, die zwei Glasstützen entfallen (Abb. 2). Die Größenverhältnisse von Destillations-

apparat und Absorptionsvorlage sind nicht verändert worden.

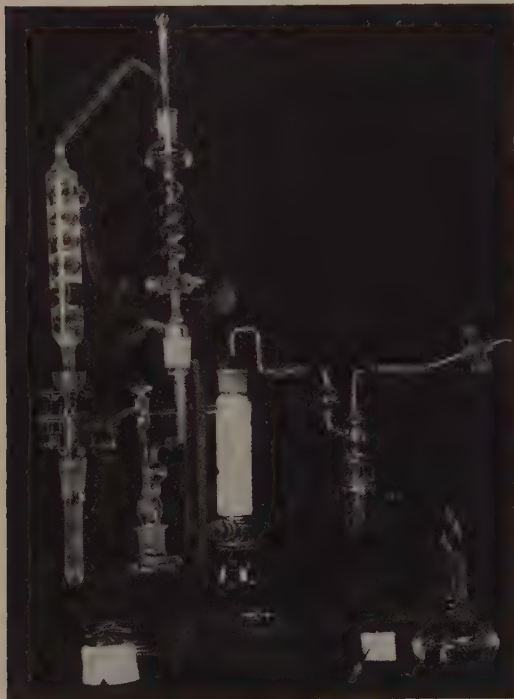


Abb. 2. Destillationsapparat.

Zusammenfassung.

In der von *K. Bürger* in einer 3. Mitteilung nochmals modifizierten Arbeitsvorschrift zur quantitativen Auswertung der *Vohl*-schen Reaktionsmasse zwecks Bestimmung des Schwefels sind immer noch Fehlerquellen unberücksichtigt geblieben, auf die wir früher schon aufmerksam gemacht hatten. Es wird deshalb an Hand einiger Versuchsreihen nochmals nachgewiesen, daß auch nach der 3. *Bürger*-schen Arbeitsweise eine exakte Bestimmung des Schwefels in

organischen und gewissen anorganischen Substanzen nicht möglich ist.

Nur mit Hilfe der von uns früher schon beschriebenen Destillationsmethode ist es möglich, das in der *Vohl*-schen Reaktionsmasse vorliegende Sulfid vor der jodometrischen Bestimmung von den störenden Beimengungen zu befreien.

Es wird ein für alle Substanzen gemeinsames Aufschlußverfahren nochmals eingehend dargelegt, wie es sich nach vielen Tausenden von Analysen als zweckmäßig erwiesen hat.

Eine kleine apparative Veränderung am Destillationsapparat wird beschrieben.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Graz.

Die quantitative Bestimmung von Vanillin und Äthylvanillin (Bourbonal).

Von

R. Fischer und G. Kocher.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 18. Oktober 1946.)

Der Nachweis des Vanillins im Vanillinzucker läßt sich einerseits durch Mikrosublimation, andererseits durch Aldehydreagenzien erbringen (*Fischer*¹, *Fischer* und *Moor*²). Von diesen Reagenzien dient besonders das m-Nitrobenzhydrazid zur quantitativen Bestimmung (*Hanus*³, *Prizker* und *Jungkunz*⁴). Auch durch Extraktion mit Äther, Überführung in die Bisulfitverbindung, Spaltung derselben und nochmalige Ausschüttelung kann das Vanillin im Vanillinzucker bestimmt werden (*Beythien*⁵). Der Nachweis von Vanillin neben Bourbonal erfolgt nach *Stadler* und *Wagner*⁶ mit Eisenchlorid, wobei beim Bourbonal im Gegensatz zum Vanillin die Blaufärbung beim Erwärmen auf 60° in Gelb umschlägt. *v. Telegdy-Kovats*⁷ versucht, den Nachweis und die Bestimmung beider Substanzen mittels des Schmelz- bzw. Erstarrungspunktes durchzuführen.

Im Folgenden sei ein einfaches Verfahren zum Nachweis von Bourbonal und zur quantitativen Bestimmung von Vanillin und Bourbonal in Vanillinzucker beschrieben. Prinzip: Durch Extraktion mit wasserfreiem Azeton wird dem Vanillinzucker das Vanillin und das Bourbonal entzogen. Nach einer adsorptiven Reinigung mittels Kohle oder Aluminiumoxyd (beide Substanzen werden durch die genannten Adsorbentien nicht zurückgehalten) (*Fischer* und *Iwanoff*⁸) wird der Rückstand des Acetonextraktes vorerst gewogen und somit der Gesamtgehalt an Aromastoffen bestimmt. Der Verdunstungsrückstand wird nun durch Bestimmung des Mikroschmelzpunktes und des Brechungsindex der Schmelze identifiziert. Durch letztere Probe gelingt außerdem die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung des Gemisches, falls es aus Vanillin und Bourbonal besteht.

Die Analyse von Substanzgemischen auf mikroskopischem Wege mittels Bestimmung des Brechungsindex der Schmelze hat sich bereits

in einigen Fällen gut bewährt (siehe *Lindpaintner*⁹, *Dultz*¹⁰, *Reimers*¹¹, *Kofler* und *Baumeister*¹², *Kofler*¹³). Man bedient sich hierzu einer Skala von Glaspulvern mit bestimmten Brechungsindizes (*Kofler* und *Ruess*¹⁴, *Kofler*¹⁵), mischt davon ein passendes Glaspulver mit der zu analysierenden Substanz, erhitzt auf dem Mikroschmelzpunktapparat zum Schmelzen und noch darüber hinaus und liest die Temperatur ab, bei der Glas und Schmelze gleich brechen, d. h. die Glassplitter nicht mehr sichtbar sind und die *Becke'sche* Linie verschwunden ist. Zuvor müssen die beiden in Betracht kommenden Substanzen und einige Gemische derselben (von bekanntem Prozentsatz) mit dem erwähnten Glaspulver in eben derselben Weise geprüft werden. Man erhält so eine Kurve, in der der Prozentsatz als Funktion der Temperatur dargestellt ist. Es kann daher aus der im Versuch mit dem Glaspulver gefundenen Temperatur der Prozentsatz sofort abgelesen werden, wobei mit 1 bis 2 mg Substanz das Auslangen gefunden wird.

Im einzelnen verfährt man bei der Prüfung eines Vanillinzuckers in folgender Weise: 10 g Vanillinzucker werden im Allihnschen Rohr unter Ausschluß von Tageslicht mit wasserfreiem Aceton durchgewaschen, bis etwa 25 cm Filtrat durchgelaufen sind. Das Filtrat wird zwecks Reinigung durch ein mit 0,2 g Carbo activatus puriss. sicc. Merck, oder 0,3 g Aluminiumoxyd Merck beschicktes Adsorptionsrohr von etwa 8 bis 9 mm Durchmesser gegossen und nachgewaschen. Das völlig farblose Filtrat wird im Vacuum verdampft und der Rückstand gewogen. Alle Manipulationen müssen unter Ausschluß von Tageslicht durchgeführt werden, da sonst eine Gelbfärbung der Acetonlösung die Folge ist. Kunstlicht schadet nicht, hingegen bewirkt ultraviolettes Licht schon nach einer Viertelstunde eine erkennbare Färbung. Es handelt sich hier vermutlich um eine Oxydation, die durch Lichteinfluß gefördert wird und die nur in Lösung, nicht bei fester Substanz zu beobachten ist. Beim Einleiten von Kohlendioxyd (d. h. bei Abwesenheit von Sauerstoff) tritt die Gelbfärbung nicht ein. Werden diese Bedingungen eingehalten, so ist der Verdunstungsrückstand rein weiß. Sollte er nicht schön kristallisiert sein, nimmt man mit 5 bis 10 cm leicht siedendem Petroläther auf und verdunstet diesen wiederum im Vakuum. Man erhält dann regelmäßig schöne Kristalle. Diese werden in der Kristallisierschale zusammengekratzt, innig mit dem Glasstab verrieben und zwecks Identifizierung der Schmelzpunkt unter Zusatz des oben erwähnten Glaspulvers von $n_D = 1,5609$ bestimmt. Beim polymorphen Bourbonal findet man je nach Reinheit des Handelsproduktes etwas verschiedene Schmelzpunkte (*Opfer-Schaum* und *Pyristi*¹⁶).

Das uns zur Verfügung stehende Präparat von Bourbonal schmolz bei 78,5° (Heyl u. Co.), das Vanillin bei 81,5°. Man erhitzt nun über den

Schmelzpunkt hinaus und bestimmt die Temperatur, bei der Glas und Schmelze gleich brechen. Zur Beleuchtung verwendet man das monochromatische Licht einer Natriumdampflampe (Osram Na 300 U), das sich zur Erkennung der *Becke'schen* Linie sehr gut bewährt hat (*Fischer* und *Kocher*¹⁷). Man kann auch ein anderes monochromatisches Licht verwenden, z. B. das Rotfilter RG 1 (Schott u. Gen., Jena) (*Kofler*¹⁵) und muß natürlich auch mit diesem Lichtfilter die Kurve aufstellen. Diese Werte verschieben sich gegenüber dem Natriumlicht um etwa 7 bis 9 Grade nach unten.

Ist nun eine der beiden Substanzen allein vorhanden, dann beobachtet man Gleichheit der Brechungsindizes beim Vorliegen von Bourbonal bei 81,5°, beim Vorliegen von Vanillin jedoch bei 119,5° unter Verwendung des oben erwähnten Glaspulvers ($n_D = 1,5609$). Erkennt man am niederen Schmelzbeginn des gemischten Rückstandes (eutektische Temperatur zwischen Vanillin und

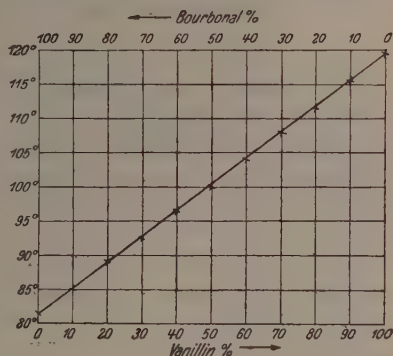


Abb. 1.

Bourbonal um 52 bis 53°), daß die Substanz nicht einheitlich ist, dann erhitzt man mit dem bereits zugemischten Glaspulver ($n_D = 1,5609$) weiter und liest bei Gleichheit der Brechungsindizes wiederum die Temperatur ab, die zwischen 81,5° und 119,5° liegen wird. Damit ist, abgesehen von der Erkenntnis, daß es sich um ein Gemisch von Vanillin und Bourbonal handelt (dafür spricht schon das Eutektikum von etwa 52 bis 53°), zugleich das Mischungsverhältnis beider Komponenten bestimmt; es läßt sich der Prozentsatz aus der Kurve ablesen. (Da die meisten Gemische organischer Natur Gerade ergeben, genügt häufig die Bestimmung der beiden Endpunkte zur Analyse von Substanzgemischen (*Kofler*¹⁸).

Wir haben jedoch zur Sicherheit, abgesehen von den Endpunkten, noch folgende Mischungen hergestellt und mit dem Glas $n_D = 1,5609$ die Temperaturen der Brechungsindexgleichheit bestimmt:

Gefundene Temp. in °C:	81.5	85	89	92.5	96.5	100	104	108	111.5	115.5	119.5
Vanillin %:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Bourbonal %:	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

Nach Eintragung der Temperatur auf die Ordinate und der Prozentzahl auf die Abszisse erhält man nach Verbinden der Punkte praktisch eine Gerade, wie sie Abb. 1 zeigt.

Entsprechend einem Ablesefehler von $0,5^\circ$ bei der Bestimmung des Brechungsindex kann die Fehlergrenze der quantitativen Bestimmung für Gemische von Vanillin und Bourbonal mit $\pm 1,5\%$ angegeben werden. Diesbezügliche Versuche mit bekannten Mischungen, die dem Zucker zu etwa 1% zugesetzt wurden, ergaben das erwartete Resultat. Ebenso wurden einige, dem Handel entnommene Proben von Vanillinzucker in der beschriebenen Weise aufgearbeitet und in allen Fällen reines Vanillin mit vorschriftsmäßigen Konstanten erhalten.

Zusammenfassung.

Der Nachweis von Bourbonal und die Bestimmung von Vanillin und Bourbonal im Vanillinzucker erfolgt nach Extraktion mit wasserfreiem Aceton und anschließender adsorptiver Reinigung mit Kohle oder Aluminiumoxyd durch den Mikroschmelzpunkt und die Mikrobrechungsindexbestimmung des geschmolzenen Gemisches. Aus der hierbei erhaltenen Temperatur kann in einer Kurve der Prozentsatz von Vanillin und Bourbonal abgelesen werden. Benötigt werden hierzu etwa 1 bis 2 mg Substanzgemisch. Die Fehlergrenze beträgt bei der Gemischanalyse $\pm 1,5\%$.

Literatur.

- ¹ R. Fischer, *Mikrochemie* **13**, 123 (1933).
- ² R. Fischer und A. Moor, *Mikrochemie* **15**, 74 (1934).
- ³ J. Hanus, *Z. analyt. Chem.* **47**, 771, (1908).
- ⁴ J. Pritzker und R. Jungkunz, *Z. analyt. Chem.* **76**, 475 (1929).
- ⁵ A. Beythien, *Labor. Buch f. d. Lebensmittelchemiker*. 4. Aufl. S. 452, Dresden; Steinkopff 1944.
- ⁶ D. Stadler und H. Wagner, *Z. analyt. Chem.* **108**, 181 (1937).
- ⁷ L. v. Telegdy-Kovats, *Mezög. Kutat.* **14**, 1 (1941) z. n. C. 1941, II, 2002.
- ⁸ R. Fischer und W. Iwanoff, *Arch. Pharmaz.* **281**, 361 (1943).
- ⁹ E. Lindpaintner, *Arch. Pharmaz.* **277**, 398 (1939).
- ¹⁰ G. Dultz, *Süddtsch. Apotheker-Ztg.* **81**, 277 (1941).
- ¹¹ F. Reimers, *Z. analyt. Chem.* **122**, 404 (1941).
- ¹² L. Kofler und B. Baumeister, *Z. analyt. Chem.* **124**, 386 (1942).
- ¹³ L. Kofler, *Chem.-Ztg.* **68**, 43 (1944).
- ¹⁴ L. Kofler und H. Ruess, *Chem. d. Erde* **11**, 590 (1938).
- ¹⁵ L. Kofler, *Beih. d. Z. d. Ver. dtsch. Chemiker* Nr. 46, Verlag Chemie 1942.
- ¹⁶ R. Opfer-Schaum und M. Pyristi, *Fette u. Seifen* **51**, 133 (1941).
- ¹⁷ R. Fischer und G. Kocher, *Mikrochemie* **32**, 173, 187 (1944) Heft 3 und 4. 1942.
- ¹⁸ L. Kofler, *Chem.-Ztg.* **68**, 43 (1944).

Nachweis von Cl^- und Br^- mit Fluorescein.

Von

A. Hach und H. W. Franke, Wien.

(Eingelangt am 4. Dezember 1946.)

Obwohl der qualitative Nachweis von Cl^- und Br^- eine der häufigsten Aufgaben des Analytikers ist, bedient man sich keiner bequemen Methode; meist sind sogar umständliche Wege üblich, die zu keinem besonders genauen Ergebnis führen, wie die fraktionierte Fällung mit Silbernitrat, das Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff oder die Fällung mit Natriumarsenit. Zum mikroanalytischen Nachweis von Br^- existiert jedoch ein Verfahren, das von R. Lorentz, E. Grau und E. Bergheimer¹ angegeben wurde. Es lag nahe, diese praktische Methode auf Cl^- zu erweitern und für den normalen Analysengang verwendbar zu machen. Die folgende Methode ist äußerst empfindlich und erlaubt bei Abwesenheit größerer Mengen anderer Anionen noch den Nachweis von 1 γ Cl^- oder Br^- .

Verdünnte Essigsäure setzt bei Anwesenheit von Bleidioxid aus Bromiden beim Kochen Brom in Freiheit, während die Freisetzung von Chlor aus Chloriden erst beim Kochen mit Schwefelsäure erfolgt.² Freies Brom gibt mit Fluorescein rotes Eosin.

Nachweis von Br^- : Man säuert eine Probe der zu prüfenden Lösung mit verdünnter Essigsäure an (saure Lösungen müssen neutralisiert oder mit Natriumacetat gepuffert werden), fügt etwas Bleidioxid hinzu und kocht. Die entweichenden Dämpfe färben angefeuchtetes Fluoresceinpapier bei Anwesenheit von Br^- rosa bis rot. Herstellung von Fluoresceinpapier: Filtrierpapier wird in alkalischer Fluoresceinlösung getränkt.³ Man löst 20 cg Fluorescein und 4,4 cg NaOH in einem Liter Wasser.

Nachweis von Cl^- : Vorhandenes Brom muß quantitativ entfernt werden; man kocht so lange mit Bleidioxid und verdünnter Essigsäure, bis auch nach neuerlichem Essigsäurezusatz kein Brom mit Fluorescein-

¹ Z. anorg. allg. Chem. **136**, 90 (1924).

² Vgl. Strebing, Praktikum der qualitativen chemischen Analyse. S. 131. Verlag F. Deuticke, Wien, 1944.

³ Nicht jedes Filtrierpapier ist dazu gleich geeignet; vgl. hiezu R. Lorentz, E. Grau und E. Bergheimer, Chem. Zbl. **1929** II, 1117.

papier nachweisbar ist. Nun setzt man einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu, die beim Kochen anwesendes Chlor in Freiheit setzt. Die entweichenden Dämpfe färben angefeuchtetes Kaliumbromid-Fluoresceinpapier rot bis rosa, da das freie Chlor aus Kaliumbromid Brom freisetzt, das seinerseits Eosin bildet. Herstellung von Kaliumbromid-Fluoresceinpapier: Filtrierpapier wird in einer alkalischen Kaliumbromid-Fluoresceinlösung getränkt. Man löst 20 cg Fluorescein, 4,4 cg NaOH und 26 cg KBr in einem Liter Wasser.

Folgende Anionen verursachen keine merkliche Störung des Nachweises: Borat-, Chlorat-, Chromat-, Ferricyanid-, Ferrocyanid-, Fluorid-, Karbonat-, Phosphat-, Nitrat-, Nitrit-, Rhodanid-, Silikat-, Sulfat-, Sulfid-, Sulfit-, Zyanid- und Acetation. Thiosulfate müssen vorher durch Kochen mit alkalischem Perhydrol zerstört werden, etwa ausgeschiedener Schwefel muß abfiltriert werden. Auch größere Jodidmengen wirken störend; Jod wird aus Jodiden bereits in der Kälte beim Zusatz von verdünnter Essigsäure und Bleidioxid in Freiheit gesetzt und kann durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff so weit entfernt werden, daß es den Nachweis nicht mehr hindert.

Es empfiehlt sich, die verwendeten Reagenzien vorher mit der angegebenen Methode auf Cl^- und Br^- -Freiheit zu untersuchen.

Aus dem pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Zur Frage der isomorphen Vertretbarkeit nichtpolar gebundener Atomgruppen vom Typus $-X \sim X'-$.

Von

Maria Brandstätter.

Mit 15 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Dezember 1946.)

Nach dem Schrifttum^{1,2} zeigen die binären Systeme zwischen den Stoffen Dibenzyl ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), Stilben ($-\text{CH}=\text{CH}-$), Tolan ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) und Azobenzol ($-\text{N}=\text{N}-$) *lückenlose* Mischbarkeit, die zwischen den genannten 4 Stoffen und Benzalanilin ($-\text{N}=\text{CH}-$) sowie Benzylanilin ($-\text{NH}-\text{CH}_2-$) unvollständige Mischkristallbildung. Die Möglichkeit des isomorphen Ersatzes der genannten Gruppen ist nach H. G. Grimm³ durch eine kleine Erweiterung des Hydridverschiebungssatzes abzuleiten.

Untersuchungen mittels der Mikro-Thermoanalyse^{4,5} konnten eine Reihe von Unrichtigkeiten an den bisher vorliegenden Zustandsdiagrammen der oben genannten Zweistoffsysteme nachweisen, wobei sich die isomorphe Vertretbarkeit beschränkter darstellt, als bisher angenommen wurde.

Zunächst wurden die Systeme zwischen den Stoffen Dibenzyl, Stilben, Tolan und Azobenzol mikro-thermoanalytisch geprüft⁶ und dabei festgestellt, daß die lückenlose Mischbarkeit zwischen Stilben, Tolan und Azobenzol zu Recht besteht, daß aber Dibenzyl an der lückenlosen Mischkristallbildung nur mit einer instabilen, bei $\sim 50^\circ$ schmelzenden Modifikation beteiligt ist, sich also isodimorph verhält. Dementsprechend zeigen die Diagramme des stabilen Dibenzyls mit Stilben, Tolan und Azobenzol Mischungslücken.

Frühere Untersuchungen⁷ über das Verhalten von Benzalanilin gegenüber Dibenzyl, Stilben, Tolan und Azobenzol brachten einerseits die Bestätigung der im Schrifttum bekannten unvollständigen Mischbarkeit, führten aber anderseits zur Aufdeckung der Isodimorphie von Benzalanilin.

Die große kristallchemische Verwandtschaft des Benzalanilins mit Stilben, Tolan und Azobenzol kommt nicht in der stabilen Form (51°), sondern in der instabilen Form II (28°) zum Ausdruck; diese ist lückenlos mit den drei genannten Stoffen mischbar, verhält sich also ganz analog dem Dibenzyl. Dementsprechend konnte auch lückenlose Mischkristallbildung zwischen den instabilen Modifikationen von Dibenzyl und Benzalanilin festgestellt werden.

Die vorliegenden Untersuchungen erstrecken sich auf das Verhalten von Hydrazobenzol und Benzylanilin gegenüber den fünf genannten Stoffen. In den Systemen des Hydrazobenzols mit Dibenzyl, Stilben, Tolan und Azobenzol sollte nach *Pascal* und *Normand*² lückenlose Mischbarkeit erfolgen. Diese Angaben konnten mikro-thermoanalytisch nicht bestätigt werden; in allen 4 Systemen liegt ein einfaches Eutektikum vor. In ähnlicher Weise zeigen auch die Systeme des Benzylanilins mit Stilben, Tolan, Azobenzol und Benzalanilin, die nach dem Schrifttum² Mischkristallbildung nach Typus V (*Roozeboom*) aufweisen sollten, ein einfaches Eutektikum. Wohl aber werden im System Hydrazobenzol : Benzylanilin Mischkristalle nach Typus IV gebildet.

Nach den Ergebnissen läßt sich die in Frage kommende Stoffgruppe in 3 Untergruppen teilen:

1. $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$. Die Stoffe mit diesen Gruppen sind lückenlos mischbar in ihren stabilen Formen, d. i. I=I.

2. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{N}=\text{CH}-$. Die Stoffe Dibenzyl und Benzalanilin verhalten sich gegenüber der Gruppe 1 isodimorph, indem sie nur in instabilen Modifikationen mit Vertretern der Gruppe 1 lückenlos mischbar sind, d. h. II=I.

3. $-\text{N}-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-\text{NH}-$. Die beiden Vertreter Benzylanilin und Hydrazobenzol sind weder mit Gruppe 1 noch mit Gruppe 2 isomorph mischbar, sondern bilden Eutektika. Die beiden Stoffe zeigen aber untereinander Verwandtschaftsbeziehungen, indem sie Mischkristalle nach Typus IV bilden. Vielleicht ist auch eine gewisse kristallchemische Verwandtschaft des Benzylanilins zu Dibenzyl II vorhanden, da ersteres auf Dibenzyl II stark stabilisierend wirkt.

Vergleicht man die bisher bekannten Röntgenstrukturen⁸, so läßt sich bei Stilben, Tolan und Azobenzol die lückenlose Mischbarkeit auf Grund des planaren Baues der Moleküle ohne weiteres verstehen. Das Verhalten des Dibenzyls, bei dem die Benzolringe nicht in einer Ebene liegen, gegenüber Stilben, Tolan und Azobenzol ist als nicht lückenlos mischbar ebenfalls verständlich. Leider sind die Röntgenstrukturen der anderen in Frage kommenden Stoffe nicht bekannt.

Den thermoanalytischen Ergebnissen zufolge müßte Benzalanilin II ebenfalls planar gebaut sein wie Stilben, Tolan und Azobenzol. Das

vollständige Herausfallen von Benzylanilin und Hydrazobenzol könnte doch in der freien Drehbarkeit der einfachen mittleren Bindung zu suchen sein.

Versuchsteil.

Hydrazobenzol wurde aus Methanol umkristallisiert und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 128° . Die Mischungen wurden aus dem frisch gereinigten Präparat hergestellt, da die Substanz sich schon nach kurzer Zeit zu zersetzen beginnt (zunehmende Orangefärbung). Beim Erstarren der Schmelze wurde eine instabile Modifikation beobachtet, deren Schmelzpunkt infolge rascher Umwandlung in die stabile Form nicht zu bestimmen war. Ihre Existenz ist bekannt.⁹

Benzylanilin: I 36° , II 24° .

Die Dimorphie des Benzylanilins war bisher nicht bekannt. Modifikation II tritt nur selten bei stärkerer Abkühlung der Schmelze spontan auf, meist bildet sich im mikroskopischen Präparat nur Modifikation I. Gut zu erhalten ist die instabile Form in einem Kontaktpräparat mit Hydrazobenzol, mit dem sie eine größere Verwandtschaft zu haben scheint wie die stabile Form.

Systeme mit Hydrazobenzol.

Vorerst wurden von den einzelnen Substanzpaaren *Kontaktpräparate* untersucht. Es wurden entgegen den Angaben des Schrifttums mit Ausnahme von Benzylanilin: Hydrazobenzol nur Eutektika gefunden. Um auch geringe Mischbarkeit nicht zu übersehen, untersuchte ich Mischungen bis zu 1% Zusatz der zweiten Komponente und konnte

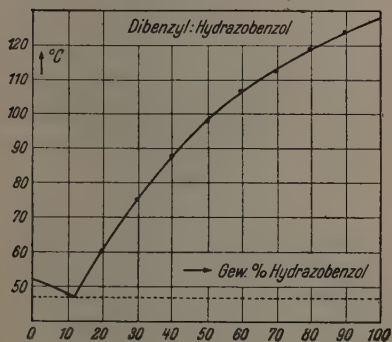


Abb. 1.

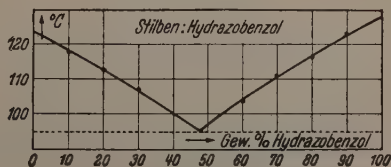


Abb. 2.

im mikroskopischen Präparat immer deutlich zwei Phasen übereinander kristallisieren sehen. Dazu wurden die Präparate in der Wärme erstarrt, da sonst eine großflächige Kristallisation des Hydrazobenzols und damit die Möglichkeit, eine Auflagerung der 2. Phase zu sehen, nicht gegeben ist.

1. Dibenzyl : Hydrazobenzol (Abb. 1) Eutekt. bei 47° u. 12% Hydrazob.
2. Stilben : „ („ 2) „ „ 95° „ 48% „
3. Tolan : „ („ 3) „ „ 53° „ 14% „
4. Azobenzol : „ („ 4) „ „ 60° „ 20% „
5. Benzalanilin : „ („ 5) „ „ 43° „ 18% „
6. Benzylanilin : Hydrazobenzol (Abb. 6).

Nach Pascal und Normand² bilden diese beiden Stoffe Mischkristalle nach Typus V. Die neuerliche Bearbeitung des Systems ergab einen Typus IV (*Roozeboom*), was allein schon am Kontaktpräparat ersichtlich

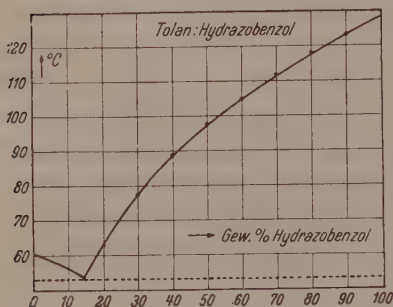


Abb. 3.

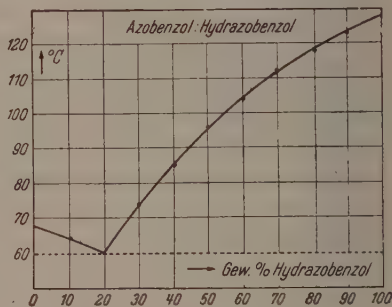


Abb. 4.

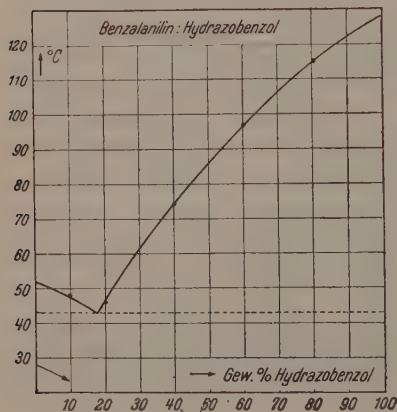


Abb. 5.

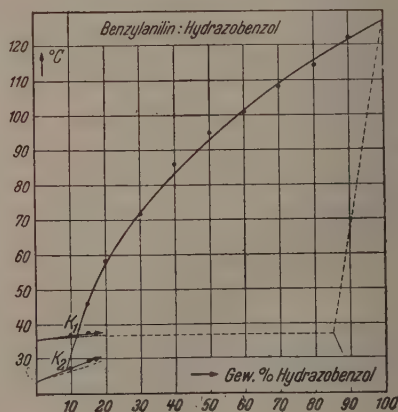


Abb. 6.

ist. Wenn man ein Kontaktpräparat, in dem Hydrazobenzol erstarrt ist und Benzylanilin sich als Schmelze befindet, langsam abkühlen läßt, so induziert sich an der Kristallisationsfront des Hydrazobenzols Benzylanilin II bzw. Mischkristalle dieses Typs. Es kommt die ganze Schmelze

dann in dieser Form zum Erstarren. Erhitzt man nun, so beobachtet man bei 24° das Schmelzen des reinen Benzylanilins II, und bei $27,5^\circ$ (K_2) lösen sich die Mischkristalle unter deutlich erkennbarem Wachsen der Kristalle des Hydrazobenzoltyps auf. Auch mit der stabilen Form wird ein Typus IV gebildet. Um dies im Kontaktpräparat zu veranschaulichen, wird die Schmelze des Benzylanilins geimpft. Der Umwandlungspunkt liegt in diesem Fall bei 37° (K_1).

Eine 10%ige Mischung erstarrt sowohl in Modifikation I als auch II des Benzylanilins zu einheitlichen Mischkristallen (bei entsprechendem Impfen). Im 15%igen Gemisch bilden sich schon spontan Mischkristalle des Hydrazobenzoltyps. Bei der Festsetzung der Mischungslücke auf der Hydrazobenzolseite bereitete die große Unterkühlbarkeit und träge Kristallisation des Benzylanilins Schwierigkeiten.

Systeme mit Benzylanilin.

Hier ist in der Literatur in allen Fällen Mischbarkeit nach Typus V angegeben. Außer bei dem oben beschriebenen System mit Hydrazobenzol beobachtete ich keine Mischkristallbildung. Wieder ist es schwierig, bei Gemischen mit wenig Benzylanilin den Schmelzbeginn festzustellen, da es oft trotz Impfens schwer gelingt, die Kristallisation des eutektischen Gemisches zu erreichen.

7. *Benzylanilin : Dibenzyl* (Abb. 7). Eutektikum bei 20° und 31% Dibenzyl.

Dibenzyl besitzt eine äußerst instabile Modifikation, die dem Stilbengittertyp angehört.⁶ Eigentümlicherweise wird diese Modifikation durch Zusatz von Benzylanilin stark stabilisiert, so daß bei

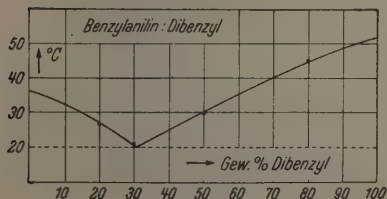


Abb. 7.

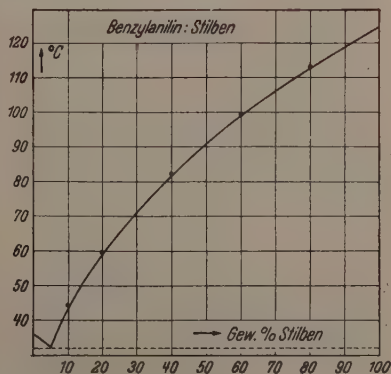


Abb. 8.

Mischungen in der Nähe der eutektischen Zusammensetzung der Umwandlungsvorgang in die stabile Form gut verfolgt und hintereinander beide Schmelzpunkte bestimmt werden können. Möglicherweise besteht zwischen Dibenzyl II und Benzylanilin eine geringe Mischbarkeit, die

das bevorzugte Kristallisieren der Gemische in dieser Form rechtfertigen würde. Um die Verhältnisse genauer zu verfolgen, ist Dibenzyl II jedoch auch in den Mischungen zu wenig beständig. Die beiden stabilen Formen zeigten keine Mischbarkeit.

8. Benzylanilin : Stilben (Abb. 8), Eutektikum bei 32° und 5% Stilben.

9. Benzylanilin : Tolan (Abb. 9), Eutektikum bei 26° und 20% Tolan.

10. Benzylanilin : Azobenzol (Abb. 10), Eutektikum bei 25° und 24% Azobenzol.

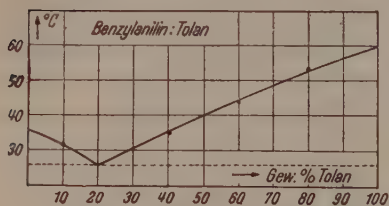


Abb. 9.

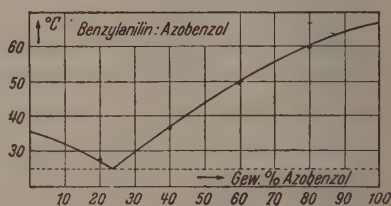


Abb. 10.

11. Benzylanilin : Benzalanilin (Abb. 11), Eutektikum bei 17° und 35% Benzalanilin.

Es sollen hier noch vier binäre Systeme mit Tolan nachgetragen werden, die in der oben erwähnten Arbeit von Kofler und Brandstätter⁶ beschrieben sind, wegen Substanzmangel aber nicht quantitativ bestimmt werden konnten:

Tolan : Stilben (Abb. 12), Typus I Roozeboom.

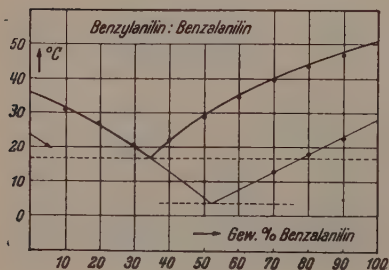


Abb. 11.

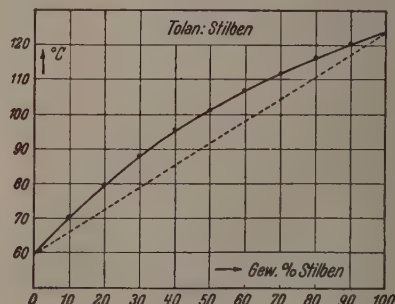


Abb. 12.

Tolan : Azobenzol (Abb. 13), Typus III Roozeboom. Minimum bei 55° und 40% Azobenzol.

Dibenzyl : Tolan (Abb. 14), vollständige Mischkristallreihe Tolan : Dibenzyl II mit Minimum bei 46° und 20% Tolan. Schnittpunkt (K)

der von Dibenzyl I ausgehenden Mischungsreihe bei 47° und 15% Tolan.

Benzalanilin : Tolan (Abb. 15).

Der in der Literatur angegebene Typus V konnte bestätigt werden. Es liegen dieselben Verhältnisse vor wie zwischen Benzalanilin und Azobenzol, wie aus der direkten Mischbarkeit dieser zwei Stoffe zu er-

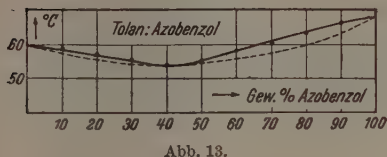


Abb. 13.

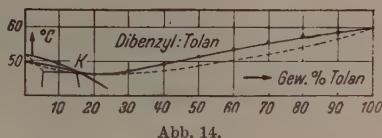


Abb. 14.

warten war. Tolan ist demnach mit Benzalanilin II total isomorph. Im Kontaktpräparat kann man die Kristalle des Tolans in der Schmelze des Benzalanilins isomorph fortwachsen lassen unter Bildung der Modifikation II. Auch in den Gemischen ist die Mischungsreihe vollständig realisierbar.

Zusammenfassung.

Die isomorphe Vertretbarkeit der Gruppen $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ und $-\text{NH}-\text{NH}-$ wurde an den Zweistoffsystemen der Stoffe Dibenzyl, Stilben, Tolan, Benzalanilin, Benzylanilin und Hydrazobenzol mikrothermoanalytisch geprüft und dabei eine Reihe von Unrichtigkeiten und Unvollständigkeiten gegenüber den Angaben des Schrifttums gefunden. Während nach dem Schrifttum in allen in Frage kommenden Zweistoffsystemen isomorphe Mischbarkeit (teils lückenlos, teils beschränkt) vorhanden sein sollte, ergaben die vorliegenden Untersuchungen, daß Benzylanilin und Hydrazobenzol mit den fünf vorher genannten Stoffen keine Mischkristalle bilden, sondern nur einfache Eutektika.

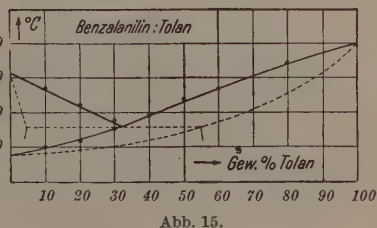


Abb. 15.

Im Zusammenhang mit den früheren mikrothermoanalytischen Untersuchungen ergibt sich für die isomorphe Vertretbarkeit der genannten Atomgruppen eine Teilung in drei Untergruppen:

1. $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ und $-\text{N}=\text{N}-$. Hier besteht isomorphe Mischbarkeit der stabilen Modifikationen.

2. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{N}=\text{CH}-$, die beiden Stoffe sind in bezug auf Gruppe 1 isodimorph, die instabilen Modifikationen II sind mit den

stabilen der Gruppe 1 lückenlos isomorph mischbar, ebenso sind sie untereinander in ihren instabilen Modifikationen lückenlos mischbar.

3. $\text{—NH—CH}_2\text{—}$, —NH—NH— , keine Mischbarkeit mit Gruppe 1 und 2, hingegen Mischkristallbildung (Typus IV) der beiden Stoffe untereinander.

Literatur.

¹ F. Garelli und F. Calzolari, Rend. Accad. Lincei 8, I (1899); Gazz. chim. Ital. 29, II, 263. — K. Beck, Z. physik. Chem. 48, 655 (1904). — A. Bogojawlensky und N. Winogradow, Z. physik. Chem. 64, 253 (1908). — M. Hasselblatt, Z. physik. Chem. 83, 31 (1913). — Jaeger, Z. Krystallogr. 42, 266 (1904). — Landoldt Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl., 3. Erg.-Bd. II, 565.

² P. Pascal und L. Normand, Bl. (4) 13, 151 (1913).

³ H. G. Grimm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 31, 474 (1925); Handbuch der Physik, Bd. XXIV, S. 519. Berlin. 1927.

⁴ A. Kofler, Z. physik. Chem., Abt. A, 187, 201 (1940); 187, 363 (1941); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 810 (1941); Naturwiss. 31, 553 (1943).

⁵ L. und A. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck. 1947.

⁶ A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem., Abt. A, 190, 341 (1942).

⁷ M. Brandstätter, Z. physik. Chem. 192, 76 (1943).

⁸ Strukturbericht, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., 2. u. 3. Bd. (1932 bis 1937).

⁹ K. Schaum, K. Schaeling und F. Klausling, Liebigs Ann. Chem. 411, 161 (1916).

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der
Technischen Hochschule Graz.

Mikroanalytischer Nachweis von Ölsäure und Linolsäure in Fetten und Ölen.¹

Von

G. Gorbach und H. Malissa.

(Eingelangt am 24. Dezember 1946.)

Zur Untersuchung von Fetten und Ölen und zum Nachweis von Verfälschungen sind Methoden erforderlich, die es ermöglichen, sowohl das Fettsäureglyceridgemisch als auch das Unverseifbare zu bestimmen. Bekanntlich bestehen reine Fette aus Glyceridestern gesättigter und ungesättigter Fettsäuren, wobei für die Viskosität eines Fettes der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren von ausschlaggebender Bedeutung ist. Zur Aufklärung der ungesättigten Fettsäuren dienen mehrere Methoden. Die besten davon scheinen die Oxydation mit Kaliumpermanganat im alkalischen Milieu nach *K. Hazura*² und die Bromierung zu sein. Die Bromierung bietet bei der Trennung der Fettsäuren mit nur einer Doppelbindung erhebliche Schwierigkeiten, da diese Bromierungsprodukte bei Zimmertemperatur keine festen Körper bilden.

Die Identifizierung der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Oxydationsprodukte, die sich durch ihre Löslichkeit in Wasser und Äther, durch ihren Schmelzpunkt sowie durch ihre Kristallformen und Säurezahlen voneinander unterscheiden, ist verhältnismäßig einfach durchführbar.³

Dabei kommt der große Unterschied von Mikro- und Makroanalytik besonders stark zum Ausdruck.

Es lassen sich dazu nämlich mit besonderem Vorteil die Mikromethoden verwenden, die von *G. Gorbach* und Mitarbeitern seit einer Reihe von Jahren für die Untersuchungen auf diesem Gebiet geschaffen worden sind. Welch erhebliche Mengen von Chemikalien allein für die qualitative Untersuchung auf makroanalytischem Wege erforderlich sind, geht aus der von *K. Hazura* und *A. Grüssner*⁴ gegebenen Arbeitsvorschrift hervor. Zur Ausführung dieses Verfahrens sind Flüssigkeitsmengen von 4 bis 5,

ja sogar bis zu 8 Liter und noch mehr erforderlich. Man kann sich wohl unschwer eine Vorstellung von der Beschwerlichkeit dieser Arbeit machen. Im Vergleich hierzu sei unsere Mikromethode gegeben, wobei Reagens- und Flüssigkeitsmengen in Frage kommen, die den 4- bis 8tausendsten Teil der von *Hazura* benötigten Menge darstellen.

Erforderliche Reagenzien:

Zum Verseifen	0,05 ml KOH (d = 1,27)
„ Auflösen der Seifen	1,0 ml dest. Wasser
„ Oxydieren	1,0 ml KMnO_4 -Lösung 1,5%ig
„ Ansäuern	2,0 ml H_2SO_3 mit 5 bis 6% freiem SO_2
„ Waschen der Oxydationsprodukte .	2,0 ml dest. Wasser
„ Entfernen der Nichtoxysäuren	1,0 ml Petroläther
„ Trennen der Dioxystearin- von der Sativinsäure	2,0 ml Äther
„ Umkristallisieren	1,0 ml Alkohol 92%ig

Erforderliche Geräte:

- 1 Universalheizkörper mit Stativ, Block für große Spitzröhrchen, Luftbad und Schmelzpunktsblock⁵
- 1 Mikrohaubenrückflußkühler⁶
- 4 Spitzröhrchen, groß, mit Halteringen⁷
- 1 Filtrierglocke (oder Filtrierpipette) mit Filterstäbchen und Zubehör⁷
- 1 0,5 ml Präzisionspipette
- 6 1 ml-Pipetten
- 4 Mikrorührer
- 2 Mikrobüretten⁸
- 1 Pinzette, Filtrierpapierstreifen, ca. 1 cm × 5 cm S & S 591 dick

Ausführung der Oxydation:

Zirka 30 mg Fettsäuregemisch, wie es beispielsweise bei der Twitchell-trennung⁹ anfällt, werden im Spitzröhrchen mit 0,05 ml Kalilauge von der Dichte 1,27 unter Zugabe einer geringen Menge Alkohol ca. 5 Minuten unter dem Mikrohaubenrückflußkühler bei 110 bis 120° verseift. Zur erhaltenen Seife wird 1 ml heißes Wasser tropfenweise hinzugegeben, bis sich die Seife vollkommen auflöst. Die entstandene Seifenlösung muß vollkommen klar sein und es dürfen auch nach dem Abkühlen keine Schlieren zu sehen sein. Nach der Wasserzugabe kühlt man rasch auf Zimmertemperatur ab und fügt je nach Menge der ungesättigten Fettsäuren 1 bis 2 ml einer 1,5%igen Kaliumpermanganatlösung hinzu, jedenfalls so viel, als zur Aufrechterhaltung der Rotviolett-färbung, wo-

durch der notwendige Überschuß an Kaliumpermanganat angezeigt wird, erforderlich ist. Dann läßt man dieses Gemisch 10 Minuten einwirken. Es empfiehlt sich, während dieser Zeit öfters mit einem Mikrorührer umzurühren, damit sich keine gallertigen Massen bilden können, die nur schwer wieder in Lösung zu bringen sind und auch mehr schwefelige Säure verbrauchen, als es sonst der Fall ist.

Danach wird so viel schwefelige Säure hinzugefügt als zur Entfärbung des Mangandioxydes notwendig ist und die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaktion ergibt. Dafür sind im Durchschnitt ca. 2 ml der 6%igen schwefeligen Säure hinreichend. (An Stelle der schwefeligen Säure kann man auch leicht mit Schwefelsäure ansäuern und mit Natriumbisulfit entfärben.)

Wird richtig gearbeitet, so erhält man einen leicht filtrierbaren, voluminösen, weißen Niederschlag, der sich auch leicht waschen läßt und welcher aus den wasserunlöslichen Oxydationsprodukten, Dioxystearin- und Sativinsäure, besteht. Er wird mit dem Filterstäbchen abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigt, was in der Regel 2 bis 3 ml erfordert. Der Niederschlag wird, indem man durch das Filterstäbchen Luft durchsaugt, getrocknet und zur Entfernung der Nichttoxysäuren mit 1 ml Petroläther unter dem Mikrohaubenrückflußkühler ca. 3 Minuten lang extrahiert und durch das gleiche Filterstäbchen wieder abgesaugt.

Zur Trennung der Dioxystearin- von der Sativinsäure wird der verbliebene Rückstand 2- bis 3 mal mit je 1 ml Äther unter dem Mikrohaubenrückflußkühler extrahiert, wobei Dioxystearinsäure in Lösung geht, während die Sativinsäure darin fast unlöslich ist.

Es wird rasch, aber unter geringem Vakuum abfiltriert und die ätherische Lösung in einem anderen Spitzröhrchen aufgefangen. Zum Schluß empfiehlt es sich noch, mit einer kleinen Menge Äther nachzuwaschen. Das Spitzröhrchen mit der Lösung der Dioxystearinsäure wird in das Luftbad gestellt, der Äther vorsichtig abgedampft und der erhaltene Rückstand aus 92%igem Alkohol umkristallisiert.

Die auf Sativinsäure zu prüfenden, ätherunlöslichen Oxydationsprodukte werden gleich aus 92%igem Alkohol umkristallisiert und ebenso wie die Dioxystearinsäure auf Kristallform, Schmelzpunkt und Säurezahl untersucht.

Diese Arbeitsweise beansprucht kaum mehr als 5 ml Flüssigkeit, wobei eine Anzahl von Fehlerquellen, insbesondere die Löslichkeit der Oxydationsprodukte, wegfallen. Neben dem ganz bedeutenden Zeitgewinn läßt sich der unbestreitbare Vorteil mikrochemischer Arbeitsmethoden auch auf diesem Gebiet erkennen.

Die Beleganalysen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und zeigen die unter gleichen Versuchsbedingungen (Zimmertemperatur, 10 Minuten

Oxydationszeit, gleiche Verseifung und Wiederauflösung der Seifen) erhaltenen Werte.

Die hierzu verwendeten Gemische hatten folgenden Gehalt an Öl- bzw. an Linolsäure:

Gemisch I: Ölsäure 86,12%, Linolsäure 5,19%

Gemisch II: Ölsäure 72,25%, Linolsäure 15,86%

Tabelle 1.

Nr.	Einwaage in mg	Oxydation		Dioxytearinsäure					Sativinsäure				
		KMnO ₄ in μ l	H ₂ SO ₄ in ml	Auswaage in mg	% der Theorie	Kristall- form	Fp. in °C	Säurezahl	Auswaage in mg	% der Theorie	Kristall- form	Fp. in °C	Säurezahl
Gemisch I													
1	27	800	2	17,2	61	R	130	174,7	1,2	63,5	N	171	158,2
2	25	1000	2	17,2	65,2	R	130	176,8	1,0	58,8	N	170	157,8
3	31	1200	2,5	24,5	74,7	R	130	176,8	1,5	68,2	N	169	160,7
4	36	1600	2,5	26,0	68,2	R	131	177,1	1,7	68,0	N	171	160,1
Gemisch II													
5	24	1000	2,2	17,3	79,4	R	132	177,2	3,8	67,8	N	171	162,0
6	31	1400	2,5	22,0	78,0	R	130	178,3	5,8	79,5	N	169	158,3
R = Rhomboeder N = Nadeln													

R = Rhomboeder

N = Nadeln

Literatur.

¹ 10. Mitteilung der Reihe über: „Anwendung von Mikromethoden auf dem Fettgebiet.“ *G. Gorbach* und Mitarbeiter: 1. Mitt. *Fette u. Seifen* **47**, 499 (1940); 2. Mitt. **49**, 553 (1942); 3. Mitt. **49**, 625 (1942); 4. Mitt. **51**, 33 (1944); 5. Mitt. **51**, 6 (1944); 6. Mitt. **51**, 93 (1944); 7. Mitt. **51**, 94 (1944); 8. Mitt. **51**, 129 (1944); 9. Mitt. **51**, 171 (1944).

² *K. Hazura*, *Mh. Chem.* **8**, 147, 156, 260 (1887); **9**, 180, 941, 947 (1888); **10**, 190 (1889).

³ *G. Gorbach*, *Mikrochem.* **31**, 116, 302 (1944).

⁴ *K. Hazura* und *A. Grüssner*, *Mh. Chem.* **9**, 496 (1888).

⁵ *G. Gorbach*, *Mikrochem.* **31**, 117, 120 (1944).

⁶ *G. Gorbach*, *Mikrochem.* **31**, 112, 113 (1944).

⁷ *G. Gorbach*, *Mikrochem.* **31**, 314 (1944).

⁸ *G. Gorbach*, *Mikrochem.* **31**, 317 (1944).

⁹ *G. Gorbach* und *A. Jurinka*, *Fette u. Seifen* **51**, 171 (1944).

Aus dem Laboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke
Aktien-Gesellschaft, Linz.

Über mikro-maßanalytische Nitratbestimmungen.

Von
W. Leithe.

(Eingelangt am 27. Dezember 1946.)

Das kürzlich in dieser Zeitschrift beschriebene oxydimetrische Schnellverfahren zur Nitratbestimmung¹ konnte inzwischen durch einige Maßnahmen derart verfeinert werden, daß auch sehr kleine Nitratmengen (bis 0,002 mg NO_3) genau und schnell titriert werden können. Insbesondere hat sich bei diesen kleinen Substanzmengen ein Zusatz von etwas Natriumchlorid zum schwefelsauren Reaktionsgemisch bewährt, wodurch die Umsetzung bei gleichem Zeitbedarf (3 Min.) wesentlich an Schärfe gewinnt.²

Das Verfahren ist in dieser Form wegen seiner Genauigkeit, seines geringen Zeitbedarfes und seiner bequemen Durchführbarkeit besonders zur Nitratbestimmung in Trink- und Brauchwässern sowie zur Bodenanalyse geeignet, worüber noch gesondert berichtet werden soll.

Im vorliegenden wird die sonst übliche Titrationsmethodik angewendet; bei Einsatz einer speziellen Mikrotechnik würde im Bedarfsfall das Verfahren einer weiteren Verfeinerung zugänglich sein.

Es wird zuerst die Arbeitsweise für Nitratmengen von 0,002 bis 0,1 mg NO_3 (Mikroverfahren) und anschließend für 0,1 bis 1 mg (Mesoverfahren) beschrieben.

¹ Diese Z. **23**, 48 (1947).

² An neueren Varianten des alten Makroverfahrens von *Pelouze-Fresenius* sind noch folgende zu erwähnen: *I. M. Kolthoff*, *E. B. Sandell* und *B. Moskovits* [J. Amer. chem. Soc. **55**, 1454 (1933); Chem. Zbl. **1933 I**, 3745] wenden eine salzsaure Lösung von FeSO_4 in CO_2 -Atmosphäre an; zur Beschleunigung der Reaktion setzen sie Ammonmolybdat (Kochdauer 10 Minuten) zu. Sie titrieren erstmalig mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, puffern mit Acetat und indizieren mit Diphenylamin. *P. Grigorjeff* und *E. Nastaskina* [Z. analyt. Chem. **93**, 105 (1933)] wenden erstmalig Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure an; da sie in zu geringer Säurekonzentration arbeiten, müssen sie 35 bis 40 Minuten kochen, während wir nur 3 Minuten im offenen Kölbchen sieden.

Mikroverfahren (0,002 bis 0,1 mg NO_3).

Zunächst wird eine $n/500$ FeSO_4 -Lösung mit 1400 g H_2SO_4 im Liter hergestellt. Hierzu werden 0,55 g reines $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$ in 100 ccm mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst und unter Kühlen mit 1450 g 98%iger reiner Schwefelsäure versetzt. Man füllt mit Wasser zum Liter auf.

Die Schwefelsäure muß in verdünntem Zustand gegen Permanganat beständig sein. Sollte dies nicht der Fall sein, so kann man zur konzentrierten Säure einige ccm $n/10$ KMnO_4 -Lösung zusetzen; hierauf erwärmt man die schwach grünlichgelbe Lösung, bis eine schwache, aber deutliche bläulich-violette Farbe des Mangani-Ions sichtbar wird, die beim Stehen über Nacht nicht verschwinden darf. Die Säure kann dann unmittelbar zum Ansetzen der FeSO_4 -Lösung verwendet werden.

5,00 ccm der $n/500$ FeSO_4 -Lösung werden in ein 100 ccm-Rundkölbchen mit engem kurzem Hals aus Jenaer Glas pipettiert, zur Verdrängung der Luft ca. 0,1 bis 0,2 g griebförmiges Kaliumbicarbonat zugefügt und die in 5 ccm Wasser gelöste Probe zugesetzt. Man fügt 1,0 g Natriumchlorid und einige kleine Tonscherben zu und erhitzt im offenen Kölbchen über einer kleinen Sparflamme zum Sieden. Man kocht 3 Minuten ziemlich kräftig, wobei etwa 1,5 bis 2 g Salzsäure verdampfen und die ursprünglich gelblich gefärbte Probe meist fast farblos wird.

Hierauf nimmt man von der Flamme weg, fügt einen größeren Kristall von etwa 0,3 bis 0,5 g KHCO_3 zu, taucht das Kölbchen etwa 10 Sek. in kaltes Wasser und setzt etwa 0,8 bis 1 g sek. Natriumphosphat zu. Man fügt aus einer 10 ccm-Bürette zunächst einige ccm $n/1000$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung zu, hierauf einen Tropfen einer 10fach verdünnten $1/40$ -molaren Ferroinlösung (Merck) und titriert noch warm bis zum Farbumschlag von Orange auf farblos. Der Umschlag ist bei einiger Übung auf 1 bis 2 Tropfen scharf zu erkennen, die letzten Tropfen werden langsam zugesetzt. Wenn übertitriert wurde, kann mit der $n/500$ FeSO_4 -Lösung zurücktitriert werden.

Auf völlig gleiche Weise wird der Blindwert mit 5,00 ccm FeSO_4 -Lösung und 5 ccm nitratfreiem dest. Wasser bestimmt. Das Abmessen der FeSO_4 -Lösung hat wegen der Dichteabhängigkeit starker Schwefelsäure bei derselben Temperatur wie bei der Analyse zu erfolgen. Der Blindwert soll mindestens einem doppelten Überschuß an FeSO_4 -Lösung entsprechen.

1 ccm $n/1000$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Titrationsdifferenz Blindwert — Probe entspricht 0,0207 mg NO_3 oder 0,00467 mg N.

Meso-Verfahren für 0,1 bis 1,5 mg NO_3 .

Das Verfahren unterscheidet sich vom Mikroverfahren nur durch die 10fach stärkere Konzentration der Maßlösungen. Zur Herstellung der $n/50$ FeSO_4 -Lösung werden 5,5 g in 200 ccm angesäuertem Wasser gelöst,

1450 g 98%ige Schwefelsäure zugefügt und mit Wasser auf 1 Liter ergänzt. Man titriert mit n/100 $K_2Cr_2O_7$ -Lösung mit 2 Tropfen der 1:10 verdünnten m/40 Ferrolinlösung. Die festen Salze werden in gleicher Menge wie beim Mikroverfahren zugesetzt. Der Überschuß an $FeSO_4$ kann geringer sein.

1 ccm n/100 $K_2Cr_2O_7$ Titrationsdifferenz = 0,207 mg NO_3 , bzw. 0,0467 mg N.

Fehlergrenze und Genauigkeit.

Die Umsetzung des Nitrates ist unter den beschriebenen Bedingungen so scharf, daß als Fehler nur die Titrationsfehler ins Gewicht fallen. Dementsprechend ist beim Mikroverfahren mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,002$ mg, beim Mesoverfahren von 0,005 bis 0,01 mg NO_3 zu rechnen.

Die untenstehenden Testbestimmungen wurden mit Lösungen aus reinstem NH_4NO_3 und $NaNO_3$ ausgeführt. Die Übereinstimmung entspricht der angegebenen Fehlergrenze.

Tabelle.

mg NO_3 in 5 ccm Probe					
Mikroverfahren				Mesoverfahren	
gefunden	vorgelegt	gefunden	vorgelegt	gefunden	vorgelegt
0,003	0,004	0,060	0,062	0,093	0,102
0,009	0,010	0,081	0,082	0,103	0,100
0,018	0,020	0,099	0,100	0,210	0,205
0,039	0,041	0,100	0,100	0,620	0,615
0,042	0,040	0,101	0,100	0,805	0,800
0,061	0,060			0,905	0,900
				1,015	1,025
				1,030	1,025

Eine neue Methode zur Bestimmung kleiner Substanzmengen mittels Absorption von Röntgenstrahlen.

Vorläufige Mitteilung.

Von

F. Pavelka und G. Gentile, Mailand.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Januar 1947.)

Die Röntgenstrahlen in die quantitative anorganische Analyse einzuführen, ist von verschiedenen Autoren bereits versucht worden. Die auf diesem Gebiete gemachten Vorschläge führten zur Ausbildung von vier verschiedenen Arbeitsverfahren, die sich wie folgt kennzeichnen lassen:

1. Eine Methode, die der spektrographischen Methode der homologen Linienpaare von *Gerlach* entspricht.¹ Nach dieser Methode erregt man mittels Kathodenstrahlen das charakteristische Spektrum der zu untersuchenden Substanz, die mit einer bekannten Menge eines Bezugselementes vermischt ist. Aus dem Intensitätsverhältnis zweier passend gewählter Linien der Elemente schätzt man die Menge des zu bestimmenden Elementes. Diese Methode ist durchaus empirisch, denn es trifft nicht zu, daß gleichen Atomkonzentrationen auch gleiche Linienintensitäten entsprechen. Dies hauptsächlich wegen der großen Wärmeentwicklung auf dem Brennfleck der Antikathode, die unkontrollierbare Veränderungen der zur Untersuchung gelangenden Substanz zur Folge haben kann.² Dagegen scheint die Methode gut verwendbar zu sein, wenn die Substanz selbst als Antikathode verwendet werden kann, da die gute Kühlung solche Veränderungen ausschließt.

2. Diese Substanzveränderungen durch die Wärmewirkung der Kathodenstrahlen können ausgeschaltet werden, wenn man zur Erregung des charakteristischen Spektrums Röntgenstrahlen verwendet. Dadurch werden die Versuchsbedingungen besser kontrollierbar und die Grundlagen der Methode können durch Rechnung weitgehend überblickt werden.³

3. Stützt man sich zur Bestimmung der Menge einer Substanz jedoch auf das Absorptionsspektrum, gewinnt man nebst anderem den Vorteil, daß die zur Bestimmung dienende Substanz keinerlei Vorbereitung nötig hat und aus der Untersuchung unversehrt und ohne Verlust hervorgeht, eine Tatsache, die bei vielen Untersuchungen oft ganz wesentlich ins Gewicht fällt. So wird eine Methode beschrieben,⁴ nach der der Intensitätssprung im kontinuierlichen Röntgenspektrum, der an der Absorptionskante eines Elementes entsteht, gemessen wird. Mit Hilfe des Absorptionsgesetzes und des Sprungfaktors des Absorptionskoeffizienten wird dann die Menge des gesuchten Elementes bestimmt. Diese Methode, an und für sich verwickelt, ist überdies für alle jene Elemente, deren Absorptionskante im langwelligen Teil der Röntgenstrahlen liegt, wegen der notwendigen langen Exponierungszeiten nur sehr schwer durchführbar.

4. Zieht man hingegen zur Messung der Menge eines Elementes seinen durch Absorption bedingten Einfluß auf das Intensitätsverhältnis eines Linienspektrums, dessen Linien zu beiden Seiten der Absorptionskante des Elementes liegen, heran, so besteht der Vorteil, daß die Linienintensität die Intensität des kontinuierlichen Spektrums um ein Mehrfaches übertrifft und so die quantitative Messung der Absorption wesentlich erleichtert wird.⁵

Was mit diesen Methoden erreicht werden kann, illustrieren am besten die Resultate der in Literatur 5 zitierten Arbeit. Mit Exponierungszeiten von 60 bis 180 Minuten wurde Zink in Zinkoxyd bestimmt. Die Abweichungen betragen bei den Resultaten der Tabelle 6 — 2,9% bis + 10,0% in Tabelle 10 hingegen + 5,7% bis + 32%. Bei Bestimmungen von Nickel in Nickeloxyd wurden, wie Tabelle 13 zeigt, Fehler von — 26% bis — 38% erhalten. Man muß sich allerdings vor Augen halten, daß zu dieser Zeit quantitative Spektralanalysen mit $\pm 20\%$ als das bestenfalls Erreichbare galten, wobei aber als sehr wesentlich zugunsten der Spektralanalyse in Betracht zu ziehen ist, daß der Substanzbedarf oft sehr weit unter jenem Wert liegt, der gemeinhin als untere Grenze des Mikrogebietes gilt.

Im Nachfolgenden wollen wir eine Reihe von Messungen beschreiben, die dem Versuche entspringen sind, die Absorption von Röntgenstrahlen in Salzlösungen in einfacher Weise analytischen Zwecken dienstbar zu machen. Als wesentliche Charakteristik des Verfahrens erscheint uns der Umstand, daß dieses auch auf Lösungen mit ungefärbten Ionen angewendet werden kann. Auf diese Weise könnte eine Lücke in der analytischen Methodik in dem Sinne ausgefüllt werden, daß für die mangelnde Anwendbarkeit der Kolorimetrie auf ungefärbte Stoffe ein Ersatz geschaffen wird. Hierzu wäre die Bedingung zu stellen, daß der Meßvorgang nicht komplizierter ist, als dies eine Kolorimetrierung erfordert. Dies gilt besonders

auch für die apparative Seite. Apparate zur Bestimmung der Mikrostruktur nach *Laue* und *Debye-Scherrer* sind heute im Industrielaboratorium schon sehr verbreitet und können ohne weiteres als Quelle für eine monochromatische Röntgenstrahlung dienen. Hingegen sind Röntgenspektrographen, wie sie die zitierten Methoden anwenden, wohl nur in beschränkter Zahl in spezialisierten Forschungslaboratorien vorhanden und scheiden somit für eine praktische Anwendung in der nächsten Zeit aus.

Die Methode besteht darin, daß Röntgenstrahlen durch die zu messende Lösung hindurchgeschickt werden, wobei eine von der Konzentration dieser Lösung abhängige Absorption eintritt. Die Intensität der

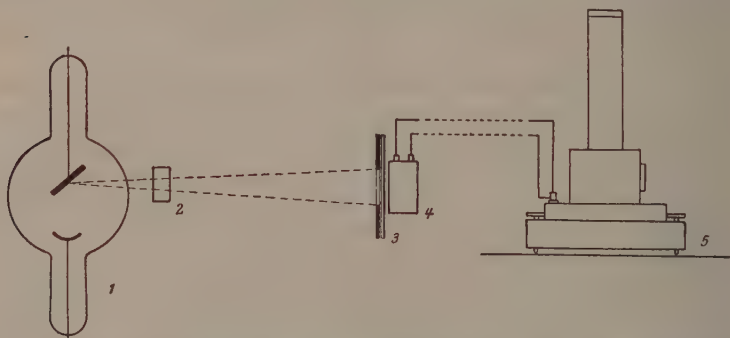


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung kleiner Substanzmengen mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Schematisch.

Röntgenstrahlen wird indirekt gemessen, indem die auf einem Fluoreszenzschirm hervorgerufene Fluoreszenz mittels einer Sperrschichtfotodiode und einem empfindlichen Galvanometer zur Anzeige gebracht wird.

Die Apparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt:

1. Röntgenstrahlengenerator. Es wurde ein Philips-Mikrometalixapparat für Feinstrukturuntersuchungen ohne Filter und Blenden verwendet. Die Röntgenröhre war mit einer Kupferantikathode ausgerüstet. Die Arbeitsspannung betrug 45 kV.

2. Gefäß zur Aufnahme der zu prüfenden Lösungen. Als Material für die Küvette ist Hypertrolitul (ein reines Polystyrol) wegen seiner außerordentlich geringen Absorption für Röntgenstrahlen gewählt worden. Außerdem ist dieses Material mehr hydrophob als Glas, löst sich in Benzol und seinen Homologen, so daß es zur Untersuchung wäßriger, auch alkoholischer oder azetonischer Lösungen bestens geeignet erscheint. Die Konstruktion der Küvette ist sehr einfach (Abb. 2): Sie besteht aus einem Ring von 3 mm Breite, der aus einer Polystyrolplatte von 10 mm Dicke ausgesägt ist. Ein Segment von ungefähr 4 mm Länge

ist entfernt und stellt die Einfüllöffnung der Küvette dar. Die Vorder- und Rückwand, die eigentlich von den Röntgenstrahlen passiert werden, sind Polystyrolfolien von der Dicke 0,125 mm. Durch Befeuchten der betreffenden Flächen des Ringes mit Benzol und Aufpressen der Folien erhält man nach dem Trocknen eine vollkommen homogene Vereinigung dieser Teile. Das Volumen der Küvette beträgt 0,8 ccm.

Die geringe Absorption des Küvettenmaterials geht aus folgenden Werten hervor:

Galvanometerausschlag ohne Küvette	105
Galvanometerausschlag mit Küvette	104,5
Galvanometerausschlag mit Küvette + H_2O	24

3. Fluoreszenzschirm: Es wurde ein Zinksulfidschirm verwendet. Die Nachleuchtzeit, die sonst eine wichtige Konstante für Fluoreszenzschirme darstellt, hat für diese Verwendungsart keine Bedeutung. Wichtig ist nur, daß angesichts der

Frequenzabhängigkeit des in Frage kommenden Aufnahmeorgans jeweils solche Stoffe gewählt werden, deren Fluoreszenzlicht in guter Ausbeute im Spektralbereich des Aufnahmeorgans liegt.

4. Kupferoxydul-Sperrschicht-Fotozelle der General Electric Co. Durchmesser der Nutzfläche 30 mm.

5. Anzeigeelement. Ein Siemens-Supergalvanometer mit einer Empfindlichkeit, die von 1000 bis $0,2 \mu V$ je mm variiert werden konnte. Die Messungen wurden gewöhnlich mit den drei Empfindlichkeiten 100 bzw. 10 und $1 \mu V$ pro mm ausgeführt.

Die Küvette war unmittelbar vor dem Lindemann-Fenster des Röntgenrohres so montiert, daß das ungefähr 2 mm dicke Strahlenbündel sicher die Flüssigkeit passierte. Der Fluoreszenzschirm war in 10 cm Entfernung derart angebracht, daß die Schichtseite vom Röntgenapparat abgekehrt war. Gegen die Schichtseite des Fluoreszenzschirmes war die Fotozelle lichtdicht so montiert, daß ihre aktive Fläche den Fluoreszenzfleck um Bedeutendes überragte.

Die Dauer der Messung ist praktisch nur durch die Einstellzeit des Galvanometers gegeben und beträgt wenige Sekunden.

In den beigegeführten Kurven ist die Abhängigkeit des Ausschlages des Anzeigeelementes von der Konzentration der Lösung für Kalzium

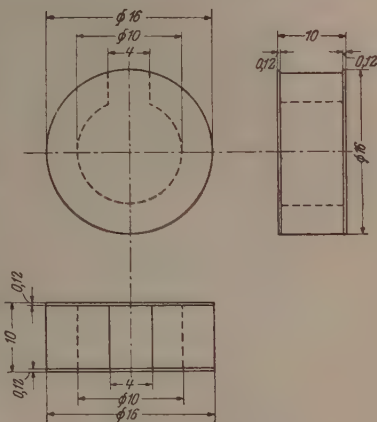


Abb. 2. Küvettenmasse.

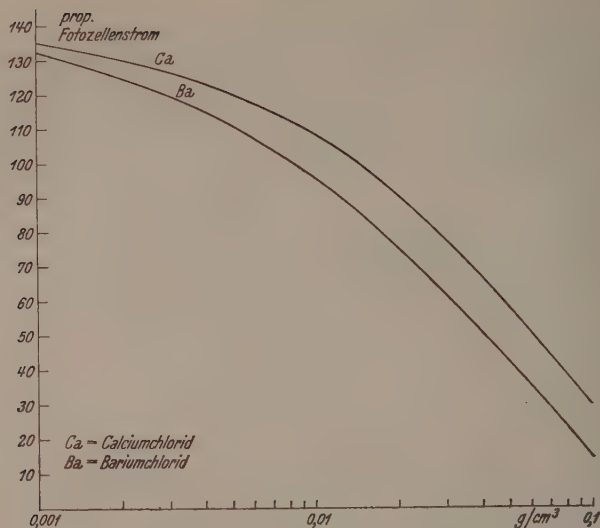


Abb. 3 a. Abhängigkeit des Zeigerausschlages von Lösungskonzentration.

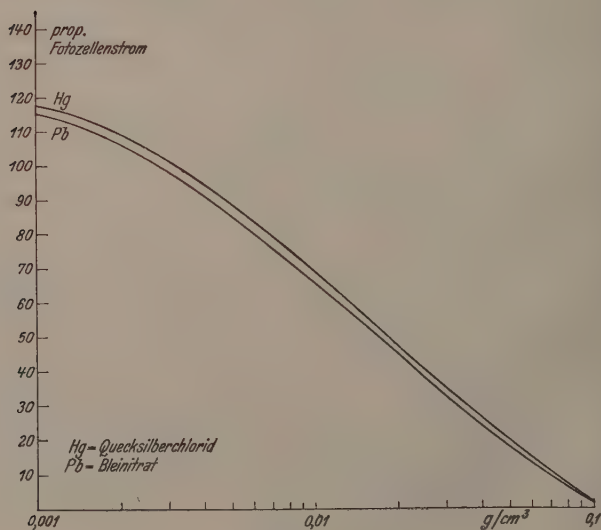


Abb. 3 b.

und Strontium (als Chloride), Kupfer und Zink (als Sulfate), Molybdän und Wolfram (als Ammoniumsalze der betreffenden Säuren), Blei und Quecksilber (als Nitrat bzw. Chlorid) dargestellt. Der für die beschriebene

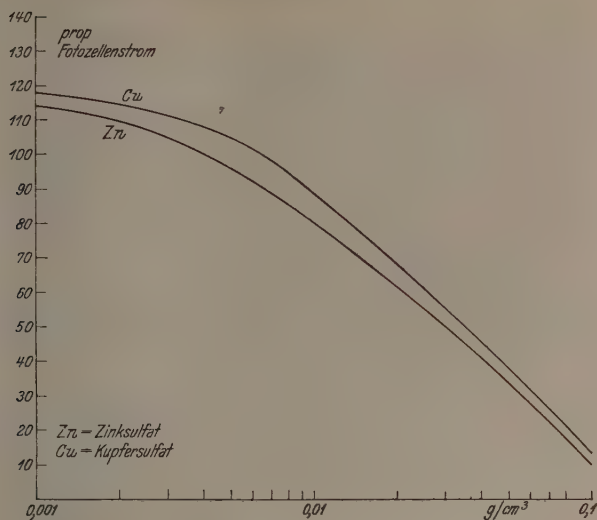


Abb. 3 c.

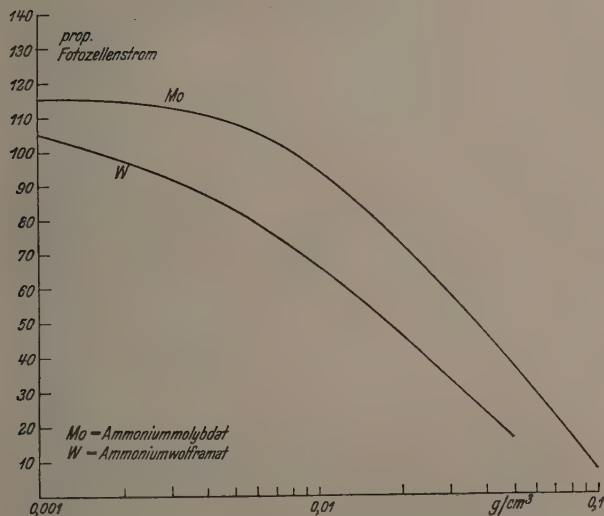


Abb. 3 d.

Anordnung günstige Konzentrationsbereich umfaßt das Gebiet 1...100 mg je ccm. Es ist ganz besonders hervorzuheben, daß die zur Anwendung gelangte Substanzmenge in keiner Weise verändert oder vermindert

wird und dieses Verfahren somit ganz generell ein Merkmal aufweist, wie es nur wenigen Fällen der analytischen Praxis, z. B. der Kolorimetrie stark eigengefärbter Stoffe zu eigen ist.

Es sind Untersuchungen im Gange, die die Verwendungsmöglichkeiten dieser Apparatur unter Beweis stellen. Andere Untersuchungen sind dahin gerichtet, Strahlungen anderer Natur für analytische Zwecke dienstbar zu machen.

Wir danken Herrn *Adriano Cavaliere Ducati*, Präsidenten der DUCATI, für die Ermöglichung dieser Untersuchungen.

Milano, Centro Ricerche Chimiche DUCATI.

Mailand, Zentrallaboratorium für Chemische Forschung DUCATI.

Literatur.

¹ *Hadding*, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 195 (1922). — *D. Coster* und *G. v. Hevesy*, Nature **111**, 19 (1923). — *G. v. Hevesy* und *J. Böhm*, Z. anorg. allg. Chem. **164**, 69 (1927). — *H. Würstlin*, Z. physik. Chem. **139**, 605 (1928).

² *H. Schreiber*, Z. Physik **58**, 619 (1929).

³ *R. Glocker* und *H. Schreiber*, Ann. Physik **85**, 1089 (1928). — *H. Schreiber*, Z. Physik **58**, 619 (1929). — *G. v. Hevesy*, *J. Böhm* und *A. Fäßler*, Z. Physik **63**, 74 (1930).

⁴ *R. Glocker* und *W. Frohmayer*, Ann. Physik **76**, 369 (1925).

⁵ *N. H. Moynes*, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 134 (1929); **152**, 380 (1931).

Bologna, Istituto di Merceologia dell'Università.

Über die Identifizierung von gepreßtem und rektifiziertem Olivenöl und Gemischen beider durch Messung der Fluoreszenzdaten.

Von
Walter Ciusa.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 11. Februar 1947.)

Die gelbe oder ausnahmsweise grünliche Fluoreszenz gepreßter Olivenöle bei Bestrahlung mit U. V. wird hauptsächlich durch das Vorhandensein von kleinen Mengen von Chlorophyll und Carotinoiden verursacht, während die blaue Fluoreszenz der rektifizierten Öle höchstwahrscheinlich auf das Vorhandensein von kleinsten Mengen von Kohlenwasserstoffen, welche sich während der Alterung und beim Rektifikationsprozeß bilden, zurückzuführen ist.¹

Diese Erscheinung ist seit langem bekannt und durch viele Untersuchungen erhärtet. Die oben angeführten Fluoreszenzfarben beziehen sich auf in gutem Zustand befindliche Öle,² die mittels industrieller

¹ a) *W. Ciusa*, Oli Minerali — Oli e Grassi — Colori e Vernici, No. 10 (1935).

b) *W. Ciusa*, Oli Minerali — Oli e Grassi — Colori e Vernici, No. 11 (1936).

c) *W. Ciusa*, Öle — Fette — Wachse — Seife — Kosmetik, No. 7 (1937).

d) *W. Ciusa*, La Chimica e l'Industria 18, 13 (1936).

e) *W. Ciusa*, Oli Minerali — Oli e Grassi — Colori e Vernici, No. 3 (1938).

f) *W. Ciusa*, La Chimica e l'Industria 24, 233 (1942).

g) *W. Ciusa*, Ann. Chim. applicata 35, 128 (1945).

² Ranzige Öle, sowie Öle, die aus verschimmelten, gärenden oder sonstwie verdorbenen Oliven herkommen, können manchmal auch blaue Fluoreszenz zeigen; dies hat jedoch keinerlei analytische Bedeutung, da diese Öle durch Sinneswahrnehmungen oder andere Prüfungen leicht als verdorben erkannt werden.

Methoden gewonnen wurden.³ Bei Extraktion im Laboratorium und nur unter bestimmten experimentellen Bedingungen gelingt es, Öle erster Pressung zu erhalten, die wie die rektifizierten Öle blau fluoreszieren,^{4,5} doch hat diese Tatsache keine analytische Bedeutung.⁶

Nichtsdestoweniger ist das wohldefinierte Verhalten industriell gewonnener Öle bis heute praktisch ohne Bedeutung geblieben; dies hauptsächlich deshalb, weil in der Mehrzahl der Publikationen die Fluoreszenzeigenschaften nur mit willkürlichen und immer wechselnden Ausdrücken beschrieben worden sind, so daß die Resultate als widersprechend und die Methode als unsicher beurteilt werden mußten.

Lunde und *Stiebel*⁷ haben vorgeschlagen, die Intensität der Fluoreszenz von mit U. V. bestrahltem Öl als Funktion der Schichtdicke mit einem Photometer unter Vorschaltung des Zeiß-Filters L 3 zu messen. Obwohl diese Methode charakteristische Daten für jede Öltype liefert, konnte sie dennoch keine oder fast keine praktische Anwendung erlangen. Dies hauptsächlich deshalb, weil besonders bei Vorliegen von stark gefärbten Ölen die Messungen wenig genau sind; und zwar sind die Messungen bei geringer Schichtdicke wegen der verhältnismäßig schwachen Fluoreszenz

³ So findet sich z. B. in *Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie*, Bd. IX, S. 541 die Angabe: „Mindere Sorten (von Olivenöl, Anm. d. Verf.) lassen sich durch Raffination in einwandfreie Speiseöle umwandeln. Sie verlieren dabei den charakteristischen Geruch, sind aber chemisch, vom Fehlen freier Säure abgesehen, von unbehandeltem Olivenöl nicht zu unterscheiden.“

⁴ Die erste Bemerkung über diesen Gegenstand wurde von *Stiebel* schon 1911 gemacht (*Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden*, Urban u. Schwarzenberg, 1933, Wien; Lieferung 420, S. 3214); später *M. Frehse* (*Ann. Falsificat. Fraudis* 18, [204 1925]); *A. Baud e Courtois* (*Ann. Falsificat. Fraudis* 20, 574 [1927]); *R. Stratta e A. Mangini* (*Giorn. Chim. ind. appl.* 10, 205 [1928]; später haben noch zahlreiche Autoren Beobachtungen zu diesem Gegenstand veröffentlicht, doch ist im Rahmen dieser Arbeit die Anführung dieser Literatur überflüssig.

⁵ a) *R. Marcille*, *Ann. Falsificat. Fraudis* 21, 189 (1928).

b) *W. Ciusa*, loc. cit.

c) *S. Fachini e L. Martinenghi*, *Oli Minerali — Oli e Grassi — Colori e Vernici*, pag. 54 (1937).

d) *L. Sommaini*, id., novembre 1941.

⁶ Diese ausnahmsweise blau fluoreszierenden Preßöle wurden in Laboratoriumsversuchen nur dann erhalten, wenn überreife Oliven zwei bis drei Tage nach der Ernte vollkommen kalt gepreßt wurden (außerdem dürften noch irgendwelche bisher nicht definierbare Einflüsse wirksam sein). Aber industriell werden aus technologischen Gründen weder ganz frische noch allzu reife Oliven verarbeitet; und wenn auch bei Beginn der Pressung eine gewisse beschränkte Menge eines blau fluoreszierenden Produktes anfallen sollte, so wird diese Fluoreszenz durch die normale Fluoreszenz der ganzen übrigen Ölmenge überdeckt.

⁷ *Angew. Chem.* 46, 243 (1933); *Avhandlingar Utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi I Oslo I Mat.-Naturv. Klasse* 1933 No. 3.

der Öle unsicher, bei den größeren Schichtdicken erreicht man sehr rasch das Gebiet der (optischen) Sättigung und somit sind die Resultate praktisch nicht verwertbar. Wie dem auch immer sei, diese Methode beschränkt sich auf die Messung einer einzigen Größe der Fluoreszenz, nämlich der Intensität des blauen Anteiles.

Es war daher anzunehmen, daß befriedigendere Resultate erhalten werden können, wenn man auch die beiden anderen unabhängigen Variablen, den Farbton und die Sättigung, mißt, welche bekanntlich den wesentlichen Teil des sinnlichen Gesamteindrucks darstellen.

Zu diesem Zweck konnten weder die normalen spektrophotometrischen Methoden noch photometrische Methoden unter Anwendung von Spektralfiltern verwendet werden, da die Lichtstärke der gewöhnlich zur Verwendung kommenden Instrumente nicht ausreicht. Als geeignetste Methode erschien uns deshalb die Dreifarbenmethode, bei welcher drei nicht spektrale Filter von weitem Durchlässigkeitsbereich angewendet werden können: die auf diese Weise erzielte große Lichtstärke ermöglicht die Messung geringster Färbungen und Fluoreszenzen. Die Verwendung dieser Methode wurde besonders durch die Angaben und Klarstellungen von *Haschek* und *Haitinger*⁸ erleichtert und einer vorteilhaften Benützung zugänglich gemacht. Die in vorliegender Arbeit angeführten Meßresultate wurden mit einem Mikrophotometerokular nach *Haschek-Haitinger* der Firma Reichert erhalten. Wir erzielten mit diesem Instrument zuverlässige Resultate auch bei Vorliegen kleinster Mengen von Öl: Es genügen zu einer Bestimmung Bruchteile eines Kubikzentimeters und die Methode erhält das Merkmal eines echten mikrochemischen Nachweises.

Als Resultat unserer Untersuchungen ergibt sich, daß die unterschiedlichen Öltypen durch verschiedene und gut definierte Fluoreszenzdaten gekennzeichnet sind:

Die Preßöle besitzen einen gelben (ausnahmsweise grünlichen) Farbton von verhältnismäßig geringer Sättigung und geringer Helligkeit; die rektifizierten Öle zeigen hingegen eine Fluoreszenz von blauem Farbton größter Sättigung (fast spektral) und größter Helligkeit.

Wir haben bereits bei früheren Gelegenheiten gezeigt,⁹ daß die gelb fluoreszierenden Anteile der Preßöle leicht von aktiver Kohle (Carboraffin) adsorbiert werden, während die blau fluoreszierenden Anteile der rektifizierten Öle unadsorbiert bleiben. Auf diese Feststellung kann man nun eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit der verschiedenen Öltypen gründen, mit welchen in gewissen Fällen eine noch größere Empfindlich-

⁸ *E. Haschek* und *M. Haitinger*, Farbmessungen, Verlag Emil Haim u. Co., Wien und Leipzig, 1936; *E. Haschek*, La Misura delle Caratteristiche dei Colori, Edit. Zuffi, Bologna 1944.

⁹ loc. cit. 1.

keit zu erzielen ist. Es geben die in Tabelle 1 angeführten Öltypen nach Behandlung mit Carboraffin in der Kälte und nachfolgender Filtration eine Fluoreszenz von der Wellenlänge 500 bis 501 μ ; die Helligkeit erfährt für die Preßöle (a und b) eine starke Erniedrigung bis auf 10 bis 30, während die Helligkeit der rektifizierten Öle relativ hoch — bei 100 bis 120 — bleibt.

Tabelle 1.

Öle	λ in μ	Absolute Sättigung	Sättigung in bezug auf das Spektrum	Relative Brillanz
Preßöl, Olive a)	584—545	0,43—0,30	0,43—0,32	70—160
Preßöl, Olive b)	525—515	0,36—0,34	0,43—0,52	100—120
Rektifiziert, Olive c) . . .	499—504	0,25—0,15	0,85—0,72	200—300
Rektifiziert, Olive d) . . .	499—503	0,22—0,18	0,75—0,79	220—300

Wir können aber mit dieser Methode nicht nur die verschiedenen Öltypen klar unterscheiden, sondern auch in gewissen Grenzen die Beimischung von rektifizierten Oliven- und Samenölen zu den betreffenden reinen Preßölen feststellen. Gerade diese letztere Tatsache hat für analytische und industrielle Zwecke die größte Bedeutung.

Nach den in Tabelle 4 zusammengestellten Resultaten können wir die Nachweismöglichkeit von 20 bis 25% rektifiziertem Öl in reinem Preßöl als sicher ansehen (siehe auch später).

Die hier im folgenden beschriebene Methode erweist sich unter den verschiedensten Gesichtspunkten als vorteilhaft und scheint uns heute die einzige zu sein, die rasch und einfach *zahlenmäßige* Angaben über die Fluoreszenz der Öle und damit die Feststellung der Type liefert.

Ausführung der Messung: Die Messungen wurden, wie erwähnt, mit dem Photometerokular nach *Haschek-Haitinger* durchgeführt. Als Vergleichslicht diente das Vergleichslämpchen des Photometers; es war gegen eine mit der Lichtquelle „A“ gemäß den Vorschriften der IBK beleuchtete Barytweißplatte geeicht worden.

Als U. V.-Quelle diente eine Hanauer Quarzquecksilber-Dampflampe, welche im Betrieb 7,5 A aufnimmt; vor diese Lampe war ein *Woodsches* Filter von 1,5 mm Dicke geschaltet.

Die Anordnung war so getroffen, daß das U. V.-Licht praktisch senkrecht auf die Oberfläche der zu prüfenden Flüssigkeit, die sich in einem Schälchen in 50 mm Entfernung vom *Woodschen* Filter befand, auffällt. Das das Photometerokular tragende Mikroskop ist unter einem Winkel von 45° gegen die Flüssigkeitsoberfläche gerichtet. Arbeitet man ohne Mikroskopobjektiv, so ist es empfehlenswert, das diffuse U. V. durch ein Euphosfilter vom Photometer abzuhalten.

Während der Messungen wurden keine störenden Heterochromien beobachtet.

Die Behandlung mit Carboraffin wurde so vorgenommen, daß die Ölprobe mit 20% Carboraffin unter mechanischer Rührung in Kontakt gebracht wurde, worauf durch ein Faltenfilter filtriert wurde.

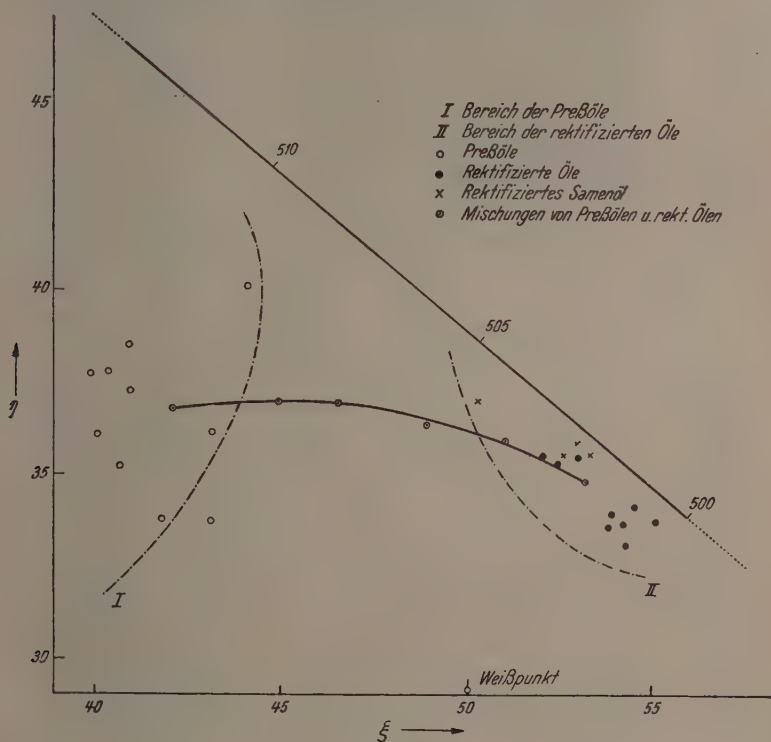


Abb. 1.

Aus den Ablesungen wurden die Werte für die Wellenlänge (in $m\mu$), die Sättigung und die Helligkeit¹⁰ des Fluoreszenzlichtes auf die von Haschek und Haitinger angegebene Weise bestimmt. Die Werte der Helligkeit wurden auf die Helligkeit einer 1 γ im Kubikzentimeter enthaltende Natriumfluoreszeinlösung bezogen, die unter denselben Bedingungen gemessen und deren Helligkeit gleich 100 gesetzt wurde.

Ein Teil der Messungen ist in Abb. 1 im Farbendreieck dargestellt, aus dem nur der interessierende Teil ausgeschnitten wurde.

¹⁰ loc. cit. 8.

Alle Messungen wurden an Proben ausgeführt, die den staatlichen Sammelstellen während der Kampagne 1940/1941 entnommen worden waren. Die rektifizierten Öle entstammen italienischen Raffinerien und stellen Durchschnittsmuster sehr großer Mengen der betreffenden Produkte dar.

Analytische Anwendungen: Wenn man für die verschiedenen untersuchten Öltypen die Minimal- und Maximalwerte der Tabellen 2 bis 4 als Grenzwerte annimmt, ist man in der Lage, nicht nur die verwendeten Öltypen unterscheiden zu können, sondern auch die stattgehabte Mischung von Preßölen mit raffinierten Ölen in gewissen Grenzen feststellen zu können.

Tabelle 2. Messungen mit filtriertem U. V.
Gepreßte Olivenöle.

Nr.	ξ	η	σ	λ	Brillanz
1	41,44	36,11	0,376	566,5	73
2	40,55	37,60	0,433	562	93,5
3	41,70	38,20	0,412	549	71
4	41,15	37,60	0,406	584	110
5	40,70	35,80	0,400	571	85
6	41,75	38,40	0,405	548	93
7	42,45	33,60	0,310	575,5	152
8	44,00	36,00	0,301	545	100
9	44,10	38,10	0,340	571,5	90
10	44,80	40,01	0,362	515,6	121

Rektifizierte Olivenöle A.

11	54,50	34,60	0,241	501,3	278
12	55,10	34,00			245

Rektifizierte Olivenöle B.

15	51,85	35,20	0,157	503,6	212
16	53,00	35,20	0,199	502,6	193
17	54,40	33,80	0,217	501,1	326
18	52,65	35,40	0,190	502,9	204
19	55,80	33,60	0,256	500,2	192
20	54,40	33,60	0,20	501	270
21	53,50	35,40	0,212	502,5	210
22	54,80	32,80	0,226	500,3	196

Rektifizierte Samenöle.

Sesam	53,85	35,60	0,226	502,1	200
Arachis	53,30	36,60	0,166	502,8	245
Pistazie	53,65	35,50	0,223	502,4	180
Kapoek	51,05	36,80	0,178	504,6	281
Baumwoll- samen	54,00	35,55		500,8	270

Um einen Einblick in die Empfindlichkeit dieses Nachweises zu erhalten, wurden Messungen an Mischungen von gepreßten und rektifizierten Ölen durchgeführt (siehe Tabelle 4 und Abb. 1). Wegen der Ausdehnung der Bereiche der Preßöle und der rektifizierten Öle im Farbdreieck kann die der Meßgenauigkeit entsprechende Empfindlichkeit des Nachweises von rektifiziertem Öl in Preßöl, der bei 1% liegen sollte, nicht erreicht werden. Unserer Meinung nach kann ein ungeübter Beobachter den Gehalt an Rektifikat innerhalb eines Bereiches von 20% abschätzen. Bei Vertrautheit mit dem Gegenstand und Übung in der Interpretation der Resultate kann das Fehlergebiet auf ungefähr 10% eingeschränkt werden. In jedem Falle aber können alle Öle, deren Farbort außerhalb der beiden in Abb. 1 angegebenen Bereiche oder deren Helligkeit außerhalb der in den Tabellen angegebenen Grenzwerte liegt, als Mischungen von Preßölen mit rektifizierten Ölen angesehen werden.

Tabelle 3. Messungen mit filtriertem U. V. (auffallend) an mit Carboraffin behandelten Ölen.

Preßöle.

Nr.	ξ	η	σ	λ	Brillanz
3 ..	41,70	38,20	0,412	549	71
id. entfärbt ..	55,25	37,60	0,187	500	13
4 ..	41,15	37,60	0,406	584	110
id. entfärbt ..	54,50	35,00	0,231	501,5	25
5 ..	40,70	35,80	0,500	571	85
id. entfärbt ..	54,71	34,70	0,244	501,4	21

Rektifizierte Öle B.

18 ..	52,65	35,40	0,190	502,9	204
id. entfärbt ..	52,50	31,60	0,256	500,9	117
19 ..	55,80	33,60	0,256	500,2	192
id. entfärbt ..	54,60	34,60	0,238	501,4	102

Tabelle 4. Messungen mit filtriertem U. V. (auffallend) an Mischungen von Preßöl und rektifiziertem Öl B.

Gepreßt %	Rektifiziert %	ξ	η	σ	λ	Brillanz
100	0	42,70	37,80	0,373	544	139
90	10	45,65	37,05	0,173	519,5	152
75	25	47,25	36,90	0,223	512	170
50	50	49,85	36,40	0,136	506,1	236
25	75	51,70	35,90	0,172	503,9	260
0	100	53,60	34,70	0,190	502	324

Zusammenfassung.

1. Es wird über eine Methode zur Messung der Fluoreszenz von Ölen berichtet.

2. Messungen an Preßölen und rektifizierten Ölen (Olivenöl) zeigen die Möglichkeit einer sicheren Unterscheidung dieser beiden Typen.

3. Es werden die charakteristischen Grenzwerte der Fluoreszenzdaten angeführt, die es ermöglichen, die Beimischung von rektifiziertem Olivenöl zu reinem Preßöl in gewissen Grenzen festzustellen.

Aus dem Laboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke
Aktiengesellschaft, Linz.

Über ein oxydimetrisches Mikro-Titrationsverfahren für Chloride.

Von
W. Leithe.

(Eingelangt am 19. Februar 1947.)

Die besondere Schärfe oxydimetrischer Titrationsen mit Redox-indikatoren auch bei Verwendung sehr verdünnter Maßlösungen (z. B. $n/500$ FeSO_4 -Lösungen¹) sowie deren unerwartete Titerbeständigkeit legten Versuche nahe, auch andere in kleinen Mengen oder in geringen Konzentrationen vorhandene Stoffe auf dem genannten Weg zu titrieren, die man bisher meist auf Grund weniger scharf erkennbarer Reaktionsendpunkte zu bestimmen pflegte. Als Beispiel wird im folgenden ein neues oxydimetrisches Mikrotitrationsverfahren für Chlorionen beschrieben, das bei der Titration von 1 ccm Probenlösung mit $0,0006$ n FeSO_4 -Lösung bis zu einer Fehlergrenze von $\pm 0,001$ mg Cl' in 1 ccm. Probe bzw. bei größeren Probemengen $\pm 0,1$ mg Cl' im Liter zu arbeiten gestattet.

Die chemische Grundlage des Verfahrens besteht in der Umsetzung der Chlorionen mit gestellter Silbernitrat- und Kaliumchromatlösung, wobei die Chlorionen gegen Chromat-ionen ausgetauscht werden. Letztere werden dann nach dem Filtrieren im Filtrat mit FeSO_4 -Lösung und Diphenylaminsulfonsäure als Redoxindikator titriert. Das Verfahren steht somit in Analogie zu der altbekannten und in zahlreichen Varianten angewendeten Sulfatbestimmung nach *Andrews*, bei welchem die Sulfationen mit Bariumchromat gegen Chromat-ion ausgetauscht werden. Andererseits könnte man das neue Verfahren als Weiterentwicklung und wesentliche Verfeinerung der Methode von *Mohr* zur Titration von Chloriden auffassen, bei welcher ebenfalls Kaliumchromat zugesetzt wird; allerdings dient dort die Bildung von Silberchromat nur als Indikator zur Erkennung des Überschusses an zugesetztem Silbernitrat, wobei

¹ W. Leithe, Diese Z. **33**, 149 (1947).

dieser Farbumschlag bei kleinen Chloridmengen bzw. in stark verdünnten Lösungen ziemlich unscharf wird.

Wesentlich für die praktische Durchführbarkeit der im vorliegenden beschriebenen Titrationsen mit FeSO_4 -Lösungen war die Feststellung, daß selbst mit höchstverdünnten FeSO_4 -Lösungen und Diphenylaminsulfonsäure der Endpunkt noch auf 1 Tropfen scharf zu erkennen ist, und daß diese Lösungen hinsichtlich ihrer Titerbeständigkeit den sonst üblichen $n/10$ FeSO_4 -Lösungen nicht nachstehen. Eine $0,0006$ n FeSO_4 -Lösung hält sich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mindestens 24 Stunden mit praktisch unverändertem Titer, eine $0,0015$ n -Lösung sogar über 4 Tage.

Andererseits war bei der Ausarbeitung der vorliegenden Titrationsverfahren eine Reihe von Schwierigkeiten zu beheben, die in der Natur derartiger hochverdünnter Lösungen liegen. Zunächst war ein Mittel zu suchen, um das in der Kälte und in sehr verdünnten Lösungen äußerst fein verteilt ausfallende Silberchromat ohne Zeitverlust leicht filtrierbar zu machen. Zu diesem Zwecke erwies sich der Zusatz einer Messerspitze gefällten Calciumcarbonates als sehr geeignet, welches das Silberchromat adsorbiert und die Lösung ohne Schwierigkeit durch einen Jenaer Glasfildertigel G 4 völlig klar zu filtrieren erlaubt.

Ferner war die recht merkliche Löslichkeit des Silberchromates (in 100 g Wasser von 17° lösen sich $2,5$ mg Ag_2CrO_4 , Löslichkeitsprodukt $1,7 \cdot 10^{-12}$) zu berücksichtigen. Dies geschieht am einfachsten in der Weise, daß man den Anteil der infolge der Löslichkeit des Silberchromates zusätzlich in Lösung verbleibenden Chromationen durch eine Blindwerttitration erfaßt, welche im gleichen Volumen die gleiche Menge Chromatlösung und etwa den gleichen Silbernitratüberschuß über die zur Bildung eines ausreichenden Bodenkörpers an Silberchromat hinaus nötige Menge enthält wie bei der Proben titration. Die Dosierung der AgNO_3 -Lösung in diesem Sinne ist sehr einfach, da der vom Verfahren nach *Mohr* her bekannte Farbumschlag (Rotfärbung infolge des ersten Auftretens von Silberchromat nach der Ausfällung der Chlorionen) einen in den vorliegenden Verdünnungen zwar unscharfen, doch für die Bemessung des Überschusses an Silbernitrat ausreichenden Anhaltspunkt liefert. Außerdem sollen die Temperaturen der Chromatfällungen in Blindwert und Hauptversuch annähernd ($\pm 2^\circ$) dieselben sein.

Zur richtigen Ausfällung des Silberchromates soll die Probe neutral oder schwach sauer (Methylrot eben blautichig-rot) sein. Der Säureüberschuß verschwindet dann bei der Behandlung mit CaCO_3 . Keinesfalls darf die Probe alkalisch sein. Liegt sie z. B. als $n/10$ KOH vor, in welcher die durch Absorption aus einem Gasstrom aufgenommene Menge Cl' zu bestimmen ist, so neutralisiert man sie zunächst mit Salpetersäure, bis Methylrot eben nach bläulichrot umgeschlagen ist.

Häufig liegen Lösungen als Probe vor, die außer Chloriden eine große Menge fremder Salze enthalten. In solchen Fällen ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit des Silberchromates und damit auch der Blindwert durch die Anwesenheit z. B. von größeren Mengen Nitraten und Sulfaten der Alkalien und Erdalkalien je nach den Konzentrationsverhältnissen mehr oder weniger merklich zunimmt. So zeigt eine n/100 NaOH- oder KOH-Lösung, die mit HNO_3 auf schwach sauer eingestellt worden ist, bei 5 bis 10 ccm Probe (Verfahren II) den gleichen Blindwert wie mit reinem Wasser, bei 50 ccm Probe (Verfahren III) eine geringe Zunahme; der Blindwert einer n/10-Lauge, im gleichen Sinne behandelt, unterscheidet sich bei einem Probevolumen von 5 bis 10 ccm, Zusatz von 5 ccm n/100 K_2CrO_4 und 1 ccm n/100 AgNO_3 als Überschuß über die Ausfällung der Chloride hinaus nur ganz wenig über die Fehlergrenze von dem Blindwert mit reinem Wasser. Bei einem Probevolumen von 50 ccm und den gleichen Zusätzen tritt dagegen schon eine beträchtliche Erhöhung des Blindwertes gegenüber reinem Wasser ein. Weitere diesbezügliche Angaben siehe in der Tabelle am Schluß dieser Abhandlung. In vielen Fällen, z. B. bei der erwähnten Chloridbestimmung in stark alkalischen Absorptionslösungen, wird man daher zweckmäßig den Blindwert nicht mit reinem Wasser, sondern mit der angesäuerten frischen Absorptionslauge ausführen und hat auf diese Weise nicht nur die durch die Fremdsalze bedingte Löslichkeitszunahme des Ag_2CrO_4 , sondern auch den als Verunreinigung von vornherein in der Lauge vorhandenen Chloridgehalt erfaßt. Auch sonst wird man häufig den Gehalt der Probe an in großen Mengen vorhandenen und daher die Löslichkeit des Ag_2CrO_4 beeinflussenden Begleitstoffen kennen und mit entsprechend hergestellten Mischungen die Blindprobe ausführen.

Naturgemäß dürfen diejenigen Substanzen auch nicht in kleiner Menge vorhanden sein, welche ihrerseits schwerlösliche Chromate oder Silbersalze geben oder mit der Chromatlösung bzw. der FeSO_4 -Lösung sonstwie in Reaktion treten. Sie können häufig auf bekannte Weise entfernt werden. Schwerlösliche Chromate geben insbesondere Ba—, Pb— und Hg-I-Salze. Br' , J' , CN' und CNS' werden als Chlorid mitbestimmt. Reduktionsmittel für Chromatlösungen sind u. a. H_2S , SO_2 , Alkohole, Glycerin, lösliche Kohlehydrate und Fe(II) -Ion; Oxydationsmittel für die FeSO_4 -Lösung sind freie Halogene, Chlorate, Nitrite, Peroxyde u. dgl. Ob Stoffe anwesend sind, welche die Titration stören, kann leicht daran erkannt werden, daß die Probensubstanz, bei der Titerstellung der K_2CrO_4 -Lösung zugesetzt, abweichende Werte ergibt. Nitrate, Sulfate, Phosphate und Acetate stören nicht, in größeren Mengen ist ihre löslichkeitssteigernde Wirkung auf das Silberchromat zu berücksichtigen. Bei Anwesenheit von Ammonsalzen müßte auf den Zusatz von CaCO_3 verzichtet werden und die Umsetzung in schwach saurer Lösung bis zur

Filtration vollzogen werden; andernfalls geht das ursprünglich gut abgeschiedene Silberchromat nach Zusatz des CaCO_3 infolge Freiwerdens geringer NH_3 -Mengen sofort in Lösung.

Unter Verwertung der bisherigen Erfahrungen werden im folgenden drei Arbeitsweisen angegeben, von denen die erste bei Vorliegen kleinster Probemengen und geringster Cl' -Gehalte (0,001 bis 0,05 mg Cl'), die zweite bei größeren Probemengen und höheren Cl' -Gehalten (0,02 bis ca. 3 mg Cl' und darüber) anzuwenden ist. Man verwendet 5 bzw. wemöglich nicht über 10 ccm Probenlösung, da die Umsetzung im engeren Volumen wegen der geringeren Löslichkeit des Silberchromates an Schärfe gewinnt. In den meisten Fällen wird Chlor oder HCl zuvor aus Gasen zu absorbieren sein, insbesondere bei der Chlorbestimmung in organischen Substanzen nach deren oxydativer Zerstörung durch Verbrennung oder auf nassem Weg. Hier wird man an Stelle der bisweilen als Absorptionsflüssigkeiten vorgeschlagenen konzentrierten Soda- und Sulfitlösungen vorteilhafter n/100 oder n/10 KOH mit Wasserstoff-superoxyd,² dessen Überschuß leicht zerstörbar ist, vorlegen. Auch hier trachte man, mit möglichst wenig Absorptionsflüssigkeit auszukommen.

Arbeitsweise III ist für hochverdünnte Chloridlösungen mit nicht zu hoher Konzentration an Nebensalzen bestimmt und soll vor allem zur Analyse natürlicher chloridarmer Wässer dienen, wo die bisherige Arbeitsweise nach *Mohr* schon zu ungenaue Werte liefert. Man wendet 50 ccm Probe an, die Fehlergrenze ist bei niedrigen Cl' -Gehalten $\pm 0,1$ mg Cl' /Ltr. Auch zur Chloridbestimmung in Bodenextrakten ist das Verfahren in dieser Form zu empfehlen.

Die vorliegenden Verfahren sind vor allem dann von Interesse, wenn kleine Chloridmengen nach den bisherigen Methoden nicht mehr genau genug erfaßt werden können. Ihre rasche und einfache Durchführbarkeit bietet ferner die Möglichkeit, geringere Substanzmengen zu verarbeiten, was häufig Ersparnisse an Zeit und Material zuläßt. So können zur Bestimmung von Chlorspuren in organischen Substanzen wesentlich kleinere Einwagen verbrannt werden, ebenso wird zur Bestimmung von Spuren Cl in Gasen eine wesentlich geringere Menge Ausgangsgas wie bisher genügen.

Arbeitsweise I zur Bestimmung kleinster Chloridmengen (0,001 bis 0,05 mg Cl').

Vorbereitung der Probe: Liegt die Probe als neutrales Salz vor oder enthält sie außer der geringen Menge HCl keine weitere Säure, so kann sie unmittelbar nach dem Lösen verwendet werden. Sind größere Mengen

² M. K. Zacherl und H. G. Krainick, Diese Z. 11, 61 (1932) sowie auch Schimmel & Co., in *Lunge-Berl*, Bd. IV, S. 1035 (Chlorbestimmung in Benzaldehyd).

Säure vorhanden, so stumpft man nach Zusatz einer Spur *wäßriger* Methylrotlösung bis zur eben noch bläulichroten Färbung mit KOH ab. Liegt umgekehrt eine n/10 oder n/100 Lauge vor, deren Chloridgehalt zu bestimmen ist, so neutralisiert man sie mit verd. HNO_3 bis zur eben blauen Färbung von Methylrot. Der Blindwert wird in diesem Falle ebenfalls mit der ursprünglich vorgelegten und mit HNO_3 neutralisierten Lauge ausgeführt.

Analyse: 1,00 ccm der Probenlösung werden in ein trockenes 25 ccm-Kölbchen einpipettiert, 2,00 ccm n/500 K_2CrO_4 -Lösung¹ hinzupipettiert und aus einer Mikrobürette tropfenweise n/500 AgNO_3 -Lösung zugefügt, bis eben eine deutliche rötliche Fällung aufzutreten beginnt, die beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Von diesem Punkt an werden noch ca. 0,5 bis 0,7 ccm AgNO_3 als Überschuß zugesetzt und genau abgelesen. Man schüttelt gut um, setzt eine kleine Messerspitze (ca. 0,05 g) gefälltes reines Calciumcarbonat zu und läßt etwa 5 Minuten unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf saugt man die Mischung durch eine kleine trockene Absaugvorrichtung ab, bestehend aus einem Jenaer Glasfilter G 4 und einem in der Saugflasche befindlichen kleinen, in Zehntel-ccm geteilten Meßglas, in welches das Ablaufrohr des Filters hineinragt. Zweckmäßig kann an Stelle der Saugflasche unmittelbar eine kalibrierte kleine Absaugeprouvette dienen. Man saugt vollständig ab ohne nachzuwaschen, mißt das Volumen des erhaltenen Filtrates auf 0,05 ccm genau ab und spült es mit zweimal je 1 ccm Wasser in einen kleinen Titrierkolben. Naturgemäß kann auch ein aliquoter Teil des Filtrates abpipettiert werden.

Man setzt 1 ccm eines Gemisches aus 1 Vol. konz. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser und 1 Vol. ca. 80%iger Phosphorsäure zu, ferner pipettiert man genau 1,00 ccm einer Lösung von 0,02 g Diphenylaminsulfonsäure (*Merck*) in 100 ccm Wasser hinzu und titriert mit 0,0004 n FeSO_4 -Lösung aus einer Bürette, welche Hundertstel-ccm noch gut zu schätzen gestattet. Die Blaufärbung der Mischung tritt erst im Laufe des Zusatzes der ersten Mengen FeSO_4 -Lösung auf. Der Farbumschlag auf schwach-gelblich bis zum vollständigen Verschwinden des bläulichen Tones kündigt sich schon einige Tropfen vorher durch Verblässen an und ist noch auf 1 Tropfen scharf zu erkennen. Im Falle des Übertitrierens kann mit gleichstarker K_2CrO_4 -Lösung zurücktitriert werden.

1. Die 0,002 n K_2CrO_4 -Lösung wird durch Auflösen von 0,1944 g reinsten trockenen Kaliumchromates in 1 Liter Wasser hergestellt. Die Normalität von 0,002 entspricht der Fällungsreaktion mit AgNO_3 , oxydimetrisch wäre die Lösung 0,003 n.

2. Die fällungsanalytisch 0,0004 n, oxydimetrisch 0,0006 n FeSO_4 -Lösung wird durch Auflösen von etwa 0,15 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq}$ auf 1 Ltr. nach Zusatz von 10 ccm H_2SO_4 1 : 1 (Vol.) hergestellt. Der Titer wird mit

2,00 ccm Chromatlösung, 2 ccm Wasser, 1 ccm Säuregemisch und 1,00 ccm Indikatorlösung bei etwa gleicher Titriergeschwindigkeit bestimmt, 2 ccm der 0,002 n Chromatlösung entsprechen 10 ccm 0,0004 n FeSO_4 -Lösung. Der Titer wird zur Vorsicht täglich nachgeprüft, obwohl er sich meist länger hält.

Bestimmung des Blindwertes: 1 ccm Wasser bzw. neutralisierte Absorptionslauge (s. oben) werden in genau der gleichen Weise wie bei der Analyse mit 2,00 ccm K_2CrO_4 -Lösung versetzt, genau 1,00 ccm AgNO_3 -Lösung mit der Mikrobürette zugesetzt (von etwa 0,4 ccm an ist ein bleibender rötlicher Niederschlag zu beobachten), die Messerspitze CaCO_3 zugesetzt, 5 Min. bei etwa der gleichen Zimmertemperatur (Abweichung $\pm 2^\circ$) wie beim Hauptversuch stehen gelassen, ebenso filtriert, umgespült und auf gleiche Weise — auch hinsichtlich der Titriergeschwindigkeit — titriert.

Berechnung: Zunächst werden die verbrauchten ccm FeSO_4 -Lösung auf Grund der Titerbestimmung auf genau 0,0004 n umgerechnet. Zur Berücksichtigung des Verlustes beim Filtrieren wird mit der Summe der Volumina der zugesetzten Lösungen (beim Blindwert z. B. 4,0 ccm) multipliziert und durch das tatsächlich angewandte Volumen des Filtrates dividiert. Hierauf wird die meist etwas stärkere Verdünnung des Hauptversuches gegenüber dem Blindwert vor der Filtration wegen des 1,0 ccm meist überschreitenden AgNO_3 -Zusatzes korrigiert, indem man je 1 ccm des vermehrten Volumens (= höheren AgNO_3 -Zusatzes über 1,0) 0,3 ccm 0,0004 n FeSO_4 -Lösung vom tatsächlich verbrauchten Volumen FeSO_4 -Lösung abzieht. Zu diesem Wert wird nun das 5-fache Volumen der über 1,0 ccm zugesetzten 0,002 n AgNO_3 -Lösung zugezählt und der Verbrauch an FeSO_4 -Lösung im Blindwert mit 1,0 ccm AgNO_3 abgezogen.

1 ccm dieses Endwertes entsprechen dann 0,0142 mg Cl'.

Beispiel: Angewandt 1 ccm Probe (n/1000 NaCl-Lösung) + 2 ccm 0,002 n K_2CrO_4 -Lösung und 1,5 ccm 0,002 n AgNO_3 -Lösung. Von 4,50 ccm Gesamtvolumen wurden 4,15 ccm Filtrat erhalten, die bei der Titration 5,30 ccm 0,0004 n FeSO_4 -Lösung verbrauchten. Im Blindversuch mit 1 ccm Wasser, 2 ccm Chromat und 1 ccm AgNO_3 wurden von 4,0 ccm Gesamtvolumen 3,65 ccm filtriert und 5,07 ccm FeSO_4 verbraucht.

$$\left(\frac{5,3 \cdot 4,5}{4,15} - 0,15 + 5 \cdot 0,5 - \frac{5,07 \cdot 4,0}{3,65} \right) \cdot 0,0142 = 0,0361 \text{ mg Cl' statt } 0,0355 \text{ mg Cl'}$$

Arbeitsweise II mit 5—10 ccm Probe (für 0,02—2 mg Cl' und darüber).

Die Vorbereitung der Probe erfolgt auf gleiche Weise wie bei Arbeitsweise I.

5—10 ccm der Lösung werden im 25 ccm-Kölbehen mit 5,00 ccm n/100 K_2CrO_4 -Lösung versetzt und tropfenweise n/100 AgNO_3 -Lösung aus der Mikrobürette bis zur eben deutlichen roten Fällung und schließ-

lich mit einem Überschuß von 0,8—1,0 ccm versetzt. Man mischt durch, setzt eine Messerspitze von etwa 0,1 g gefälltem CaCO_3 zu und arbeitet im übrigen nach Vorschrift I weiter. Es wird mit 3 ccm Säuregemisch angesäuert und mit 2 ccm Indikatorlösung versetzt. Man titriert mit 0,002 n (fällungsanal.) FeSO_4 -Lösung.

Die n/100 (fällungsanal.) K_2CrO_4 -Lösung enthält 0,971 g reinstes K_2CrO_4 im Ltr., die 0,002 n (fällungsanal.) FeSO_4 -Lösung 0,556 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$ sowie 10 ccm H_2SO_4 1:1 im Ltr. Zur Titerstellung verbrauchen 5 ccm Chromat 25 ccm FeSO_4 -Lösung.

Beim Blindwert werden für 5,0 ccm Probe 1,00, bei 10 ccm Probe 1,50 ccm AgNO_3 zugesetzt. Die Korrektur für die stärkere Verdünnung des Hauptversuches gegenüber dem Blindwert vor der Filtration besteht je ccm vermehrten Volumens in einem Abzug von 0,06 ccm 0,002 n FeSO_4 -Lösung.

Die Berechnung erfolgt im übrigen sinngemäß nach den Anweisungen bei Arbeitsweise I.

1 ccm 0,002 n FeSO_4 entspricht 0,071 mg Cl' .

Beispiel: 5 ccm Probe (n/1000 NaCl -Lösung) + 5,00 ccm n/100 K_2CrO_4 -Lösung + 1,60 ccm n/100 AgNO_3 -Lösung. 11,6 ccm Gesamtvolumen ergaben 11,1 ccm Filtrat, welches 18,40 ccm 0,002 n FeSO_4 -Lösung verbraucht. Blindwert: 5 ccm Wasser + 5,00 ccm Chromat + 1,00 ccm AgNO_3 . 11,0 ccm Flüssigkeit ergaben 10,75 ccm Filtrat, welches 19,20 ccm FeSO_4 verbraucht.

$$\left(\frac{18,40 \cdot 11,6}{11,1} - 0,04 + 5 \cdot 0,6 - \frac{19,2 \cdot 11,0}{10,75} \right) \cdot 0,071 = \\ = 0,0181 \text{ mg Cl' statt } 0,0177 \text{ mg Cl'}$$

Arbeitsweise III für 50 ccm hochverdünnte Lösung (Trinkwasser).

Arbeitsweise und Berechnung stimmen im wesentlichen mit Arbeitsweise II überein. Man wendet 50 ccm Probe an, setzt 5,00 ccm n/100 K_2CrO_4 -Lösung zu, hierauf n/100 AgNO_3 bis zur beginnenden rötlichen Fällung (im Blindwert bis dahin ca. 1 ccm) und darüber hinaus 1 ccm Überschuß, d. s. im Blindwert insgesamt 2,00 ccm. Filtration und Titration mit 0,002 n FeSO_4 wie bei II.

Bei der Berechnung besteht die Volumenkorrektur je 1 ccm höheren Volumens des Hauptversuches vor der Filtration über den Blindwert in einem Abzug von 0,1 ccm 0,002 n FeSO_4 -Lösung.

1 ccm 0,002 n FeSO_4 -Lösung entspricht bei Anwendung von 50 ccm Probe 1,42 mg Cl' in 1 Ltr. Probe.

Fehlergrenzen.

Bei niedrigen Chlorgehalten sind die durchschnittlichen Fehlergrenzen im wesentlichen durch die Titrationsfehler gegeben und betragen

bei Arbeitsweise I etwa $\pm 0,001$ mg Cl' und bei Arbeitsweise II $\pm 0,01$ mg Cl' in der gesamten Probenmenge. Bei der Arbeitsweise III betragen sie etwa 0,1 mg Cl' je 1 Ltr. Probe.

Die angegebenen Fehlergrenzen finden in den in der Tabelle zusammengefaßten Beleganalysen ihre Bestätigung. Dort sind auch die durch verschiedene Fremdsalze hervorgerufenen Erhöhungen der Blindwerte enthalten. Da nicht immer völlig reine Substanzen zur Verfügung standen, könnte ein kleiner Teil der Blindwertserhöhungen auch von Cl'-Spuren herrühren.

Blindwerte und Analysenbeispiele.

Arbeitsweise I.

Blindwert mit 1 ccm n/500 AgNO ₃ , 5,5 ccm 0,0004 n FeSO ₄ .					
NaCl eingefüllt mg Cl'....	0,0355	0,021	0,018	0,0105	0,0035
NaCl gefunden mg Cl'....	0,035	0,021	0,019	0,009	0,003
			0,017.		
HCl eingefüllt mg Cl'....	0,0355	0,0036			
HCl gefunden mg Cl'....	0,037	0,0045			
NaCl in n/100 KOH, schwach salpetersauer:					
eingefüllt mg Cl'....	0,0355	0,071			
gefunden mg Cl'....	0,037	0,072			

Arbeitsweise II.

Blindwerte mit 1,0 ccm n/100 AgNO₃.

	ccm 0,002 n FeSO ₄
Mit 5 ccm Wasser	19,65
" 5 ccm n/10 KOH, schwach salpetersauer	19,75
" 5 ccm n/2 NaOH, schwach salpetersauer	20,4
" 5 ccm n/2 NaOH, schwach schwefelsauer	20,75
" 5 ccm n/2 Na-Acetat, schwach salpetersauer	20,6

Blindwerte mit 1,50 ccm n/100 AgNO₃.

Mit 10 ccm Wasser	17,50
" 10 ccm n/10 KOH oder NaOH, schwach salpetersauer	17,75
" 10 ccm n/2 NaOH, schwach salpetersauer	18,80
" 10 ccm n/2 NaOH, schwach schwefelsauer	19,90
" 10 ccm n/10 KOH, schwach schwefelsauer	18,10
" 10 ccm CaSO ₄ , gesättigte Lösung	18,10
" 20 ccm Wasser	17,80
" 20 ccm n/10 KOH, schwach salpetersauer	19,40

Analysenbeispiele.

Probenvolumen	Lösungsmittel	mg Cl' vorgelegt	gefunden
5 ccm	Wasser	1,066	1,060
5 ccm	Wasser	0,355	0,352
5 ccm	Wasser	0,177	0,181
5 ccm	Wasser	0,036	0,032
5 ccm	n/10 KOH, schwach salpetersauer	0,036	0,039

Probenvolumen	Lösungsmittel	mg Cl' vorgelegt	gefunden
5 ccm	n/2 NaOH, schwach salpetersauer	0,177	0,181
10 ccm	Wasser	1,775	1,790
10 ccm	Wasser	1,065	1,050
10 ccm	Wasser	0,710	0,695
10 ccm	Wasser	0,355	0,358
10 ccm	n/10 KOH, schwach salpetersauer	0,355	0,365
10 ccm	n/10 KOH, schwach salpetersauer	0,071	0,064
20 ccm	Wasser	1,420	1,435
20 ccm	Wasser	0,355	0,364
20 ccm	Wasser	0,071	0,064

Arbeitsweise III.

Blindwerte mit 2,0 ccm n/100 AgNO₃ in 50 ccm Lösungsmittel.

Lösungsmittel	ccm 0,002 n FeSO ₄
Wasser	18,50
n/100 KOH, schwach salpetersauer	19,90
gesättigte Gipslösung	24,6
0,1 g NaNO ₃ in 50 ccm	20,3
1 g NaNO ₃ in 50 ccm	28,1
1 g KNO ₃ in 50 ccm	25,3
1 g K ₂ SO ₄ in 50 ccm	28,0
1 g Na ₂ SO ₄ · 10 aq in 50 ccm	28,2

Analysenbeispiele.

Lösungsmittel	mg Cl' in 1 Liter			
	vorgelegt	gefunden		
Wasser	7,1	7,0	6,9	7,1
Wasser	1,4	1,3	1,5	
Wasser	0,7	0,6		
	gef. n. Mohr unmittelbar	nach Mohr auf $\frac{1}{10}$ eingedampft	nach vorl. Verfahren	
Leitungswasser, 20° Gesamthärte	13	12,4	12,2	
Brunnenwasser, 35° Gesamthärte	28	—	28,4	
1 Teil Brunnenwasser + 9 Teile dest. Wasser	—	—	2,7	

Aus dem Laboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke Aktiengesellschaft,
Linz.

Über oxydimetrische Titrationen kleinster Sulfatmengen.

Von

W. Leithe.

(Eingegangen am 4. April 1947.)

Die Erfahrungen mit äußerst verdünnten (oxydimetrisch 0,0006 n) FeSO_4 -Maßlösungen, die zur Ausarbeitung eines oxydimetrischen Mikrotitrationsverfahrens für *Chloride*¹ geführt hatten, lassen sich, wie im vorliegenden gezeigt wird, auch zur Titration kleinster *Sulfatmengen* verwenden. Hierzu konnte das von *Andrews* aufgefundene und in zahlreichen Varianten verwendete Bariumchromatverfahren derart verfeinert werden, daß nunmehr Sulfat- bzw. Schwefelbestimmungen bei normaler Titrier-technik mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,5 \gamma$ S ausgeführt werden können. Damit ist die unterste Grenze aber noch nicht erreicht, vielmehr könnten im Bedarfsfall bei Anwendung spezieller Mikrogeräte noch geringere Sulfatmengen genau titriert werden.

Zur Mikrotitration von Sulfaten wurden bisher neben den Methoden mit Benzidin,² mit Rhodizonat³ sowie mit Tetraoxychinon⁴ auch schon entsprechende Modifikationen des Bariumchromatverfahrens herangezogen, wobei man sowohl jodometrisch⁵ als auch oxydimetrisch⁶ titrierte. Die genannten Verfahren arbeiten mit n/50 bis n/100 Maßlösungen. Ihnen gegenüber wird im vorliegenden eine Steigerung der Empfindlichkeit um das 10- bis 20fache erreicht.

Nach dem vorliegenden Verfahren wird das Sulfation aus schwach mineralsaurer Lösung mit n/500 bzw. n/100 BaCl_2 -Lösung abgeschieden, hierauf die Säure mit CaCO_3 oder besser mit Natriumacetat abgestumpft und das überschüssige Bariumion mit ebenfalls n/500 bzw. n/100 K_2CrO_4 -Lösung ausgefällt. Das Filtrat wird angesäuert und das überschüssige

¹ W. Leithe, Mikrochem. **33**, 149, 167 (1947).

² A. Friedrich und O. Watzlawek, Z. analyt. Chem. **89**, 401 (1932). — A. Friedrich und F. Mendl, Mikrochem. **22**, 14 (1937).

³ E. Abrahamcik und F. Blümel, Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 354 (1937). — R. Strebingen und L. v. Zombory, Z. analyt. Chem. **79**, 1 (1929), **105**, 346 (1936).

⁴ L. T. Hallett und J. W. Kuipers, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 360 (1940).

⁵ A. Werner, Die Chemie **52**, 139 (1939).

⁶ Belcher und Gorbett, Analyst **66**, 289 (1942).

Chromation mit fällungsanalytisch 0,0004 n bzw. 0,002 n (oxydimetrisch 0,0006 n bzw. 0,003 n) FeSO_4 -Lösung und Diphenylaminosulfonsäure als Redoxindikator titriert. Alle weiteren Einzelheiten sind den beiden Arbeitsvorschriften zu entnehmen.

Neben der schon früher¹ gezeigten Titerbeständigkeit und Umschlagschärfe derart verdünnter FeSO_4 -Maßlösungen sind die wichtigsten Voraussetzungen für die Titration so geringer Sulfatmengen die möglichst vollständige Abscheidung des Bariumsulfates und nachher des Bariumchromates. Hierbei sind die in diesen Konzentrationsbereichen schon merklichen Löslichkeiten der beiden Niederschläge zu beachten, zumal ein die Löslichkeit stark herabsetzender Überschuß an Fällungsmittel wegen der Rücktitration in mäßigen Grenzen bleiben muß.

	mg in 1 Liter Wasser	Löslichkeitsprodukt
BaSO_4	2,5	$1,2 \cdot 10^{-10}$
BaCrO_4	3,8	$2,3 \cdot 10^{-10}$

Am einfachsten kann der Einfluß der Löslichkeiten der beiden Niederschläge durch entsprechend angesetzte *Blindversuche* ausgeglichen werden. Zweckmäßig fügt man sowohl im Blind- als auch im Hauptversuch von vornherein eine kleine Menge reines, feinkörnig gefälltes BaSO_4 zu. Im Blindversuch wird damit die Löslichkeit des BaSO_4 kompensiert, im Hauptversuch verhindert dieser Zusatz die Bildung übersättigter Lösungen und beschleunigt die vollständige Ausscheidung.

Die Löslichkeit der beiden Niederschläge hängt bekanntlich vom Überschuß der Fällungsmittel ab. Während bei der Mikrochlortitration¹ der Überschuß an Chromat annähernd dosiert und auf gleicher Höhe wie beim Blindversuch eingestellt werden konnte, steht hier eine solche einfache Möglichkeit, die Chromatkonzentration im Blind- und Hauptversuch gleichzuhalten, nicht zur Verfügung, so daß ohne Rücksicht auf den Sulfatgehalt der Probe in beiden Fällen die gleiche BaCl_2 - bzw. K_2CrO_4 -Menge zugesetzt werden muß. Dann ist aber je nach dem Sulfatgehalt der Probe der Ba- bzw. CrO_4 -Überschuß im Blind- und Hauptversuch verschieden und dementsprechend auch die Löslichkeiten der beiden Niederschläge. Eine überschlagsmäßige Rechnung sowie zahlreiche Testbestimmungen zeigten, daß diese Fehlerquelle bei der Arbeitsweise II (s. u.) noch nicht merklich wird, bei der extrem niederen Konzentration der Arbeitsweise I dagegen einen die sonstigen Fehler übersteigenden Minuswert zur Folge hat. Am einfachsten kann man, wie aus den genannten Testbestimmungen hervorgeht, diesen Fehler durch einen Zuschlag von 8% des Endergebnisses der Arbeitsweise I ausgleichen.

In der Praxis werden selten reine Sulfatlösungen zu analysieren sein, vielmehr werden meistens neben dem Sulfat noch verschiedene *Begleitstoffe* vorliegen. Nun wird bekanntlich die Ausscheidung des Barium-

sulfates durch die Anwesenheit von zahlreichen Fremdstoffen stark beeinflusst. Auch beim Bariumchromat können ähnliche Erscheinungen beobachtet werden. Gegenüber den analogen Erscheinungen beim Silberchromat fällt hier nicht so sehr die Zunahme der Löslichkeit, als vielmehr die längere Dauer bis zur praktisch vollständigen Ausscheidung der Niederschläge auf.

Insbesondere ist die Sulfatbestimmung in Natriumhydroxydlösungen von Interesse, wie sie als *Absorptionsflüssigkeiten* bei der Gasanalyse oder aus Verbrennungsabgasen von Elementaranalysen organischer Stoffe deren Schwefel als Sulfat enthalten. Die Normalität der vorgelegten Lauge soll nicht höher als $n/2$, am besten $n/10$ sein. Nach der Absorption und Umwandlung des SO_2 in SO_3 setzt man eine Spur Methyrot zu und säuert mit HCl bis zur eben bläulichroten Färbung an. $n/10$ -Lösungen können nach jeder Arbeitsweise unverändert aufgearbeitet werden, wobei man selbstverständlich den Blindwert ebenfalls mit angesäuerter frischer $n/10$ NaOH unter den gleichen Bedingungen ausführt. Hat man eine $n/2$ NaOH vorliegen, so kommt nur mehr Arbeitsweise II mit höchstens 20 ccm Probe in Betracht; man läßt den BaCrO_4 -Niederschlag dann mindestens 2 Stunden, am besten über Nacht bei Zimmertemperatur absitzen.

An sonstigen Fremdsalzen stören am wenigsten die Chloride der Alkalien einschließlich Ammonchlorid. Ist in solchen Salzen der SO_4 -Gehalt zu bestimmen, so wägt man zweckmäßig nicht mehr als zirka 0,5 g Chloride auf 20 ccm Probe nach Arbeitsweise II ein und läßt die BaCrO_4 -Fällung zur vollständigen Abscheidung über Nacht absitzen.

Die Analyse von *Nitraten* in derselben Konzentration bereitet Schwierigkeiten, die aber nicht überraschend sind, da auch bei der makrogewichtsanalytischen SO_4 -Bestimmung die Nitrate weitgehend entfernt werden müssen. Mengen bis zu 0,01 g NO_3 stören indessen bei der Arbeitsweise II in 5 ccm Probenlösung nicht, wenn man mehrere Stunden absitzen läßt. Auch Ca -Salze stören in größerer Menge, kleinere Mengen von etwa 0,01 g in 5 ccm sind ebenfalls unschädlich.

Während die bisher genannten Stoffe nur in größeren Mengen berücksichtigt werden müssen, stören einige Verbindungen bei den vorliegenden Analysenverfahren auch in Spuren und müssen, soweit dies möglich ist, auf bekannte Weise entfernt bzw. umgewandelt werden. Es sind dies vor allem diejenigen Stoffe, die ihrerseits Chromatlösungen reduzieren, wie Sulfite, Sulfide, Glycerin, lösliche Kohlehydrate, Ferrosalze, ferner oxydierende Substanzen, die mit der FeSO_4 -Lösung reagieren wie freie Halogene, Chlorate, Nitrite, Peroxyde u. dgl. Um die Anwesenheit solcher Stoffe festzustellen, setzt man am einfachsten die Probensubstanz bei der Titerstellung der FeSO_4 -Lösung zu und sieht zu, ob abweichende Werte erhalten werden.

Um den verschiedenen Anforderungen der Praxis hinsichtlich der Menge und Konzentration der Proben an Sulfat zu entsprechen, werden im folgenden zwei Arbeitsweisen beschrieben:

Arbeitsweise I für Mengen von $0,5 \gamma$ bis 35γ S ($1,5 \gamma$ bis 100γ SO_4) bzw. Volumina von 1 bis 5 ccm und Salzkonzentrationen (Absorptions-NaOH) von nicht über $n/10$.

Arbeitsweise II für Mengen von 2γ bis 005 mg S (6γ bis $1,5 \text{ mg SO}_4$) in 5 bis 20 ccm Probenvolumen und Begleitsalzkonzentrationen bis etwa $n/2$ ist insbesondere für SO_4 -Bestimmungen in Absorptionslaugen aus Gas- und Elementaranalysen organischer Substanzen sowie für SO_4 -Bestimmungen in Salzen usw. geeignet. Bei ganz besonders niedriger SO_4 -Konzentration kann auch in 50 ccm Probenvolumen gearbeitet werden, doch darf die Salzkonzentration dann nicht über $n/10$ betragen.

Ist man in völliger Unkenntnis über die zu erwartenden Sulfatmengen, so führt man zunächst eine Bestimmung mit 5 ccm nach Arbeitsweise II aus. Je nach dem erhaltenen Ergebnis kann dann eine Bestimmung nach I folgen oder man erhöht im umgekehrten Fall bei Vorliegen von mehr als $0,5 \text{ mg S}$ bzw. $1,5 \text{ mg SO}_4$ den Zusatz an BaCl_2 -Lösung.

Die beschriebenen Verfahren zur Bestimmung kleinster Sulfatmengen sind auf die verschiedensten Spezialprobleme der Schwefel- und Sulfatanalyse anwendbar, wo geringe Sulfatkonzentrationen bzw. kleine Probenmengen die Anwendung von Mikromethoden wünschenswert machen. Von besonderem Interesse ist die Bestimmung kleinster Schwefelmengen in *Industriegasen* und *Brennstoffen* aller Art, wobei nach den vorliegenden Bestimmungsmethoden wesentlich geringere Substanzmengen wie bisher verbrannt werden müssen und somit viel Zeit und Material eingespart werden kann. Ein weiteres dankbares Anwendungsgebiet wird die SO_2 -Bestimmung in der Luft zur Feststellung von Rauchschäden sein, woferne sich der sonst übliche Zusatz von Glycerin, der hier bei der Chromatitration stören würde, vermeiden läßt.

Ferner ist das vorliegende Verfahren für die Reinheitsprüfung chemisch reiner Salze und Säuren zur Bestimmung von Sulfatspuren von Bedeutung.

Es ist beabsichtigt, über Anwendungen der genannten Art in weiteren Abhandlungen zu berichten.

Arbeitsweise I für $0,5$ — 35γ S.

Vorbereitung der Probe: Neutrale oder alkalische Lösungen (z. B. $n/10$ oder $n/100$ NaOH-Lösungen) werden mit Salzsäure bei Gegenwart einer Spur wäßriger Methyroltösung auf eben blaurot angesäuert, eventuell vorhandene Kohlensäure wird verkocht. Es darf nur so viel Methyrolt zugesetzt werden, daß die Rotfärbung später beim Umschlag des Redoxindikators von Blau nach gelblich nicht stört. Flüchtige freie Säuren

dampft man vor der Neutralisation weitgehend ab, da bei Arbeitsweise I die Salzkonzentration nicht über $n/10$ betragen soll.

Analyse: Das Probenvolumen kann zwischen 1 bis 5 ccm (auf 0,05 ccm genau gemessen!) betragen, soll aber möglichst niedrig gehalten werden. Man pipettiert die schwach saure Probe in ein trockenes 25 ccm-Kölbchen, versetzt mit einer Spur milchiger BaSO_4 -Suspension und pipettiert 1,50 ccm 0,002 n BaCl_2 -Lösung hinzu. Man setzt einen Gummistopfen dicht auf und stellt das Kölbchen etwa 5 Minuten in ein siedendes Wasserbad, läßt hierauf erkalten und unter häufigem Umschütteln etwa 1 Stunde kalt stehen. Sodann setzt man 0,25 ccm einer Natriumacetatlösung zu und pipettiert genau 2,00 ccm 0,002 n K_2CrO_4 -Lösung zu, verschließt und erwärmt wieder zirka 5 Minuten im kochenden Wasserbad und läßt wiederum unter häufigem Umschütteln 2 Stunden erkalten. Bei stärkerer Verdünnung (5 ccm) und beträchtlicher Salzkonzentration ($n/10$) läßt man zur Sicherheit 5 Stunden oder über Nacht bei Zimmertemperatur stehen.

Die weitere Aufarbeitung entspricht im wesentlichen der Arbeitsweise I zur Titration kleinster Chloridmengen.¹ Man saugt die Fällung in einer kleinen Absaugvorrichtung durch ein Jenaer Glasfrittenfilter G 4 in ein kleines, in Zehntel-ccm geteiltes Meßglas ab, ohne nachzuwaschen, mißt das Volumen des Filtrates auf 0,05 ccm genau ab und spült es zweimal mit je 1 ccm Wasser in einen kleinen Titrierkolben. Man setzt 1 ccm eines Gemisches aus 1 Vol. konz. H_2SO_4 , 1 Vol. konz. H_3PO_4 und 1 Vol. Wasser zu und titriert mit 0,0004 n FeSO_4 -Lösung, welche bereits Diphenylaminsulfonsäure als Redoxindikator enthält. Man verwendet eine Bürette, an welcher die Hundertstel-ccm noch gut geschätzt werden können. Die Blaufärbung des Indikators tritt erst nach zirka 1 ccm FeSO_4 -Zusatz deutlich auf. Das Herannahen des Farbumschlages auf gelblichgrün bzw. (bei Anwesenheit von Methylrot) auf gelblichrot unter Verschwinden des bläulichen Tones zeigt sich schon einige Tropfen vorher durch Verblässen an, der Umschlag selbst dauert etwa 1 bis 2 Sekunden, ist aber bei einiger Übung auf 1 Tropfen scharf zu erkennen. Falls man übertitriert hat, kann mit gleichstarker (0,0004 n) K_2CrO_4 -Lösung zurücktitriert werden.

Herstellung der Zusätze und Reagentien: Die BaSO_4 -Milch wird durch Fällern gleicher Volumina $n/10$ H_2SO_4 und $n/10$ BaCl_2 in der Kälte, Absaugen nach kurzem Stehen durch einen Jenaer Glasfrittenfilter G 4 und sorgfältiges Auswaschen mit kaltem Wasser erhalten.

Die 0,002 n BaCl_2 -Lösung enthält 0,245 g reinstes lufttrockenes $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ aq}$ in 1 Ltr., ihre genaue Einstellung ist durch den Blindwert gegeben.

Die 0,002 n K_2CrO_4 -Lösung enthält 0,1942 g bei 100° getrocknetes reinstes Kaliumchromat in 1 Ltr.

Die Natriumacetatlösung enthält 20 g krist. Natriumacetat in 100 ccm Lösung.

Die fällungsanalytisch 0,0004 n, oxydimetrisch 0,0006 n FeSO_4 -Lösung wird durch Auflösen von 10 ccm H_2SO_4 (1 : 1 Vol.), 10 ccm einer Lösung von 0,20 g Diphenylaminsulfonsäure in 100 ccm Wasser sowie 0,15 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$ auf 1 Ltr. hergestellt. Zur Titerstellung werden bei 1 ccm Probenvolumen 5 ccm Wasser, bei 5 ccm Probenvolumen 9 ccm Wasser mit 2,00 ccm K_2CrO_4 -Lösung und 1 ccm Säuregemisch versetzt und auf gleiche Weise wie bei der Probestitration titriert. Der Titer wird nach zirka 24 Stunden überprüft, hält sich aber meist länger.

Bestimmung des Blindwertes: Zur Blindwertbestimmung wird beim Fehlen von Fremdsalzen Wasser, bei der Analyse von alkalischen Absorptionismitteln (n/10 oder n/100 NaOH) die frische Lauge nach Neutralisation mit reiner Salzsäure und einer Spur Methylrotlösung bis zum Farbumschlag nach Rot vorgelegt, und zwar im gleichen Volumen wie bei der Analyse selbst. Man setzt einen kleinen Tropfen BaSO_4 -Milch zu, pipettiert 1,50 ccm 0,002 n BaCl_2 -Lösung hinzu und verfährt im weiteren genau wie beim Hauptversuch, läßt die Niederschläge bei gleicher Temperatur die gleiche Zeit absitzen und filtriert bzw. titriert auf völlig gleiche Weise.

Berechnung: Die verbrauchten ccm FeSO_4 -Lösung werden zunächst auf Grund der Titerstellung auf genau 0,0004 n (fällungsanalyt.) umgerechnet. Zur Berücksichtigung des Filtrationsverlustes multipliziert man mit dem Gesamtvolumen der zugesetzten Lösungen (bei 1 ccm Probe z. B. 4,75 ccm) und dividiert durch das tatsächlich angewandte Filtratvolumen. Von diesem Wert zieht man den Blindwert ab. 1 ccm dieser Differenz entspricht 6,42 γ S bzw. 19,21 γ SO_4 .

Als Korrektur für die geringere Löslichkeit des BaCrO_4 beim Hauptversuch (s. oben) werden 8% des Endwertes zu diesem hinzugezählt.

Beispiel: 5 ccm Probe (0,0004 n K_2SO_4 -Lösung) + 1,50 ccm 0,002 n BaCl_2 -Lösung + 0,25 ccm Na-Acetat + 2,00 ccm 0,002 n K_2CrO_4 -Lösung. 8,75 ccm Gesamtvolumen ergaben 8,25 ccm Filtrat. Zur Titration wurden 7,22 ccm 0,0004 n FeSO_4 -Lösung verbraucht. Im Blindversuch mit 5 ccm Wasser und sonst gleichen Zusätzen verbrauchten 8,35 ccm Filtrat 2,85 ccm FeSO_4 -Lösung.

$$\left[\frac{7,22 \cdot 8,75}{8,25} - \frac{2,85 \cdot 8,75}{8,35} \right] \cdot 6,42 = \frac{29,9 + 2,4}{32,3} \gamma \text{ S statt } 32,1 \gamma \text{ ber.}$$

Arbeitsweise II für 5—50 ccm Probe und 2 γ —0,5 mg S.

Die Vorbereitung der Probe erfolgt im wesentlichen auf gleiche Weise wie bei Arbeitsweise I. Es können hier auch n/2 NaOH-Lösungen ver-

wendet werden. Bei der Absorption des SO_2 aus Verbrennungsgasen trachte man mit möglichst wenig Flüssigkeit auszukommen. Zugewetztes Wasserstoffsuperoxyd ist absolut vollständig durch Kochen, eventuell mit einem Platindraht, zu zerstören. Liegt die Probe als neutrales Salz (z. B. Kochsalz) vor, dessen Gehalt an SO_4 zu bestimmen ist, so säuert man mit 1 bis 2 Tropfen $\text{n}/10$ HCl eben an.

Analyse: 5 bis 20 ccm schwach saurer Probenflüssigkeit (bei ganz geringer SO_4 -Konzentration und nicht mehr als $\text{n}/10$ -Konzentration an Begleitsalzen auch 50 ccm) werden mit 1 Tropfen BaSO_4 -Milch versetzt, 4,00 ccm 0,01 n BaCl_2 -Lösung hinzupipettiert, gut verschlossen, 5 Minuten in ein kochendes Wasserbad gestellt, $\frac{1}{2}$ Stunde (bei höheren Salzkonzentrationen 1 Stunde) erkalten gelassen, hierauf 0,5 ccm Na-Acetat-Lösung und 5,00 ccm 0,01 n K_2CrO_4 -Lösung zugefügt, erneut verschlossen 5 Minuten im Wasserbad erwärmt und dann $\frac{1}{2}$ Stunde (bei höheren Begleitsalzkonzentrationen — s. oben — 2 bis 5 Stunden bzw. über Nacht) unter gelegentlichem Umschütteln absitzen gelassen. Gelindes Schütteln auf einer Schüttelmaschine beschleunigt den Vorgang.

Hierauf wird genau wie bei Arbeitsweise I abfiltriert, das gemessene Volumen Filtrat zweimal herausgespült und mit 2 ccm Säuregemisch und 2 ccm Indikatorlösung (0,02 g Diphenylaminsulfonsäure in 100 ccm Wasser lösen) versetzt und mit 0,002 n FeSO_4 -Lösung titriert. Der Farbumschlag ist hier besonders scharf zu sehen.

Die 0,01 n BaCl_2 -Lösung enthält 1,222 g lufttrockenes $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ aq}$ im Liter, die 0,01 n K_2CrO_4 -Lösung 0,971 g reinstes trockenes K_2CrO_4 im Liter. Die 0,002 n (fällungsanalyt.) FeSO_4 -Lösung enthält 0,556 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$ sowie 10 ccm H_2SO_4 1 : 1 im Liter. Ihr Titer, der mit 5 ccm 0,01 n K_2CrO_4 -Lösung und 2 ccm Indikatorlösung gestellt wird, ist mehrere Tage beständig.

Der Blindwert wird mit dem gleichen Volumen Lösungsmittel (bei im wesentlichen reinen Sulfatlösungen Wasser, bei Absorptionslaugen die entsprechende schwach angesäuerte frische Lauge, bei Salzen Testlösungen mit den entsprechend konzentrierten sulfatfreien Salzlösungen) und den gleichen Zusätzen ausgeführt.

Die Berechnung erfolgt ebenfalls entsprechend der Arbeitsweise I. Die Endkorrektur entfällt hier. 1 ccm 0,002 n FeSO_4 (Hauptwert — Blindwert) entspricht 0,03206 mg S bzw. 0,09606 mg SO_4 .

Beispiel: 10 ccm Probe (1 ccm 0,002 n K_2SO_4 + 9 ccm $\text{n}/2$ NaCl) + 4,00 ccm 0,01 n BaCl_2 + 0,5 ccm Na-Acetat + 5,00 ccm 0,01 n K_2CrO_4 . 19,5 ccm Mischung ergaben 19,10 ccm Filtrat, Verbrauch an 0,002 n FeSO_4 : 5,52 ccm. Im Blindwert mit 10 ccm $\text{n}/2$ NaCl -Lösung wurden unter gleichen Volumsverhältnissen 4,47 ccm FeSO_4 verbraucht.

$$\frac{5,52 \cdot 19,5}{19,1} - \frac{4,46 \cdot 19,5}{19,1} \cdot 32,06 = 34,8 \gamma \text{ S statt } 32,1 \gamma.$$

Beleganalysen.**Arbeitsweise I.**

Probenvolumen ccm	Lösungsmittel	γ Schwefel	
		gefunden	vorgelegt
1	Wasser	32,0	32,1
1	Wasser	7,2	6,4
5	Wasser	32,2	32,1
5	Wasser	6,7	6,4
5	n/10 NaCl	31,8	32,1
5	n/10 NaCl	6,1	6,4
1	n/10 NaCl	16,2	16,0

Arbeitsweise II.

Probenvolumen ccm	Lösungsmittel	γ S	
		gefunden	vorgelegt
5	Wasser	481	483
5	Wasser	243	240
5	Wasser	160	160
5	Wasser	77	80
5	Wasser	31	32
5	n/2 NaCl	322	321
5	n/2 NaCl	34	32
5	Wasser	17	16
5	Wasser	11	10
10	Wasser	483	481
10	Wasser	159	160
10	Wasser	63	64
10	Wasser	32	32
10	Wasser	15	13
10	n/2 NaCl	323	321
10	n/2 NaCl	34	32
20	Wasser	480	481
20	Wasser	398	401
20	Wasser	239	240
20	Wasser	29	32
20	Wasser	19	16
20	n/2 NaCl	320	321
20	n/2 KCl	155	160
20	n/2 NH ₄ Cl	157	160
20	n/10 NaCl	322	321
50	Wasser	65 γ /l	64 γ /l
50	Wasser	32 γ /l	32 γ /l
50	Wasser	5,6 γ /l	6,4 γ /l
50	n/100 KCl	31 γ /l	32 γ /l
50	n/10 KCl	31 γ /l	32 γ /l

Fehlergrenzen und Genauigkeit.

Aus den Analysen geht hervor, daß im wesentlichen bei den vorliegenden Verfahren nur mit den Titrier- und Ablesefehlern zu rechnen ist. Dementsprechend ergibt sich im Durchschnitt ein Fehler von zirka $\pm 0,5 \gamma$ bei Arbeitsweise I und von $\pm 3 \gamma$ bei Arbeitsweise II.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Zur Methodik der orientierten Aufwachsungsversuche.

Von

Maria Brandstätter.

(Eingelangt am 23. April 1947.)

Zur Erzeugung von orientierten Verwachsungen läßt man entweder gesättigte Lösungen der Gastkomponente auf dem Trägerkristall verdunsten oder man sublimiert die Gastsubstanz auf die Trägersubstanz auf.

In beiden Fällen müssen von der Trägersubstanz frische Wachstumsflächen oder frische Spaltflächen zur Verfügung stehen. Die Erfüllung dieser Forderung ist oft mit beträchtlichem Aufwand von Zeit, Mühe und Material verbunden und bedeutet nach *Willems*¹ eine Einschränkung des Kreises der zu den Versuchen geeigneten Stoffe.

Es soll hier über eine Arbeitsweise berichtet werden, mit der sich in einfacher Art frische Kristallflächen für Aufwachsungsversuche gewinnen lassen. Die Trägersubstanz wird zwischen Objektträger und Deckglas geschmolzen und zum Erstarren gebracht. Dann reißt man das Deckglas ab, wobei das Kristallisat zum Teil am Deckglas, zum Teil am Objektträger haften bleibt. Diese Abreißmethode wurde erstmalig von *Kofler* zur Bestimmung des Schmelzpunktes instabiler Modifikationen empfohlen.^{2,3,4}

Die am Deckglas oder am Objektträger haftenden Kristalle sind unmittelbar für Aufwachsungsversuche geeignet. Manche Substanzen zeigen eine Neigung, zwischen Deckglas und Objektträger Aggregate aus wenigen, flächenhaft ausgebildeten Kristallen zu bilden; andere kristallisieren mit Vorliebe in kleinkörnigen, wieder andere in stengeligen bis faserigen Aggregaten. Man kann aber die Ausbildung flächenhafter Kristalle durch verschiedene Maßnahmen begünstigen. Häufig wurden die Präparate durch Auflagen auf einen Metallblock und Andrücken eines zweiten

¹ *J. Willems*, Naturwiss. **32**, 324 (1944).

² *A. und L. Kofler*, im Druck.

³ *A. Kofler*, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck 1947.

⁴ *M. Brandstätter*, Mikrochem. **33**, 25 (1947).

Würfels zum Erstarren gebracht. Zweckmäßig ist auch das Kristallisieren aus dem „Gleichgewicht“^{3,5} Man schmilzt dabei die ursprüngliche Substanz oder das einmal durchgeschmolzene und dann wiedererstarre mikroskopische Präparat nicht vollständig durch, sondern nur so weit, daß noch einige wenige Kristallreste erhalten sind und läßt dann langsam erkalten. Dabei wachsen die Kristallreste oft zu mehr oder weniger großen, nach bestimmten Flächen entwickelten Einzelkristallen heran. Durch die genannten und andere Maßnahmen gewinnt man von der überwiegenden Mehrzahl der kristallisierten unzersetzt schmelzenden Substanzen geeignete Kristallisate für Aufwachsungsversuche.

In den Abreißpräparaten liegen oft alle Flächen einer Kristallart oder wenigstens mehrere Flächen einer Zone vor. Das bietet den Vorteil, daß man mit einem einzigen Versuch gleichzeitig mehrere Flächen auf ihre Fähigkeit zu orientierter Verwachsung prüfen kann. Erfolgt eine Aufwachsung, so muß man dann mittels kristalloptischen Methoden feststellen, um welche Flächen es sich handelt.

In der Regel werden künstlich orientierte Verwachsungen dadurch hergestellt, daß man eine Lösung der Gastsubstanz auf der Aufwachsungsfläche verdunsten oder eine heiße Lösung darauf auskristallisieren läßt.¹ Dabei wird der Toleranzbereich durch die Solvation sowie die etwaige Löslichkeit des Trägerkristalls oft stark eingengt. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten schlugen *Sloat* und *Menzies*⁶ vor, die Gastsubstanz im Vakuum auf die Trägersubstanz aufzusublimieren. Der Vorschlag scheint aber wenig Anklang gefunden zu haben, denn auch im neueren Schrifttum wird fast ausschließlich von Untersuchungen unter Anwendung von Lösungsmitteln berichtet.

Eigene Versuche ergaben, daß die Abreißmethode in Kombination mit der Sublimation im allgemeinen einfacher und leistungsfähiger ist als bei Verwendung von Lösungen. Es empfiehlt sich daher, zuerst Versuche mit der Sublimation zu machen und erst dann, wenn man damit nicht zum Ziele kommt, die Kristallisation aus Lösungen heranzuziehen.

Für die Sublimation bringt man etwa $1/2$ Lanzett-nadel der Gastsubstanz auf einen Objektträger, legt einen Glasring von ungefähr 18 mm Durchmesser und 4 mm Höhe auf und darauf ein Deckglas oder einen Objektträger mit den Abreißkristallisaten. Das ganze Präparat wird auf den Mikro-Schmelzpunktapparat aufgebracht, der vorher bis zu einer jeweils günstigen Sublimationstemperatur erhitzt wurde. Anhaltspunkte über Sublimationstemperaturen findet man in den *Koflerschen* Tabellen.^{3,5}

Während der Sublimation wird das Präparat mikroskopisch beobachtet.

Die Mehrzahl der organischen Substanzen ist für die beschriebene Arbeitsweise genügend flüchtig, so daß die Anwendung von Vakuum

⁵ L. Kofler, Beih. Nr. 46 z. d. Z. Ver. dtsch. Chem. Berlin 1942.

⁶ C. A. Sloat und A. W. C. Menzies, J. physic. Chem. **36**, 2005 (1931).

nicht notwendig ist. Will man wegen besonders schwerer Flüchtigkeit oder aus anderen Gründen im Vakuum sublimieren, so kann mit Vorteil die Mikro-Vakuum-Glocke von *Kofler* und *Dernbach*⁷ verwendet werden, die eine Vakuumsublimation auf dem Mikro-Schmelzpunktapparat unter dem Mikroskop ermöglicht.

Die angegebene Sublimationseinrichtung eignet sich naturgemäß auch für Versuche mit ganzen Kristallen als Trägersubstanz, z. B. kann man auf den Glasring dünngespaltene Gipsplättchen auflegen.

Die Abreißmethode ist nicht an die Sublimation gebunden; man kann auf Abreißpräparaten auch aus Lösungsmitteln Substanzen zur Aufwachsung bringen, z. B. in den Fällen, wo eine Sublimation nicht möglich ist. Dazu wird die Gastsubstanz in Lösung gebracht und vorsichtig in sehr kleinen Tropfen auf die am Objektträger haftenden Kristallflächen der Trägersubstanz getropft. Die orientierte Verwachsung sieht man vor allem am Rand des Lösungsmitteltropfens. Auf diese Weise wurden orientierte Verwachsungen von Pikrylchlorid auf Trinitrotoluol aus Äther erzielt, von Fluoren und β -Naphthylamin auf Trinitrobenzol. Es handelt sich in den beiden letzten Fällen um orientierte Abscheidung der Molekülverbindung, wogegen die Reinsubstanz sich unorientiert abscheidet, wie bei der Sublimation beobachtet wurde.

Nach *Willems*¹ kann eine orientierte Verwachsung nur dann eintreten, wenn die Bausteine der aufwachsenden Verbindungen mit den Bausteinen des Trägerkristalls eine hinreichende chemische Beziehung der zwischen den Komponenten von Molekülverbindungen bestehenden Art einzugehen vermögen. Dementsprechend wurden zur Erprobung der hier beschriebenen Methodik Beispiele von Substanzpartnern ausgewählt, bei denen die Molekülverbindungen bekannt sind.

<i>Trägersubstanz</i>	<i>Gastsubstanz</i>
s-Trinitrobenzol	4-Brom-1-Naphthylamin
s-Trinitrobenzol	1,2-Naphthylendiamin
s-Trinitrobenzol	1,8-Naphthylendiamin
s-Trinitrobenzol	1,5-Naphthylendiamin
s-Trinitrobenzol	β -Naphthylamin
s-Trinitrobenzol	Fluoren
s-Trinitrobenzol	Anthracen
Hydrochinon	p-Chinon
Benzoessäure	o-Phenylendiamin
Benzoessäure	p-Phenylendiamin
Diallylbarbitursäure	Nikotinsäureamid
Harnstoff	Salicylsäure
Anthracen	Pikrinsäure

⁷ *L. Kofler* und *W. Dernbach*, *Mikrochem.* **9**, 346 (1931).

In allen Fällen waren durch Sublimation orientierte Verwachsungen zu erzielen. Bei einigen der gefärbten Molekülverbindungen war zu beobachten, daß nur diese sich orientiert abscheiden, wogegen bei Ausbleiben der Molekülverbindungen die Gastsubstanz unorientiert wächst.

Es wurden auch Versuche unternommen, Substanzen, die einen gemeinsamen Trägerkristall besitzen, gegeneinander aufwachsen zu lassen. Ich wählte hiezu Beispiele aus der Tabelle von *Willems*.¹ Pentachlorphenol und Anthracen wachsen beide orientiert auf Chloranil. Man kann nun auch Pentachlorphenol auf Anthracen orientiert aufwachsen lassen. Pentachlorphenol und Hydrochinon besitzen eine Reihe gemeinsamer Trägerkristalle. Es gelingt auch, Pentachlorphenol auf Hydrochinon orientiert aufzusublimieren. β -Naphthylamin besitzt mit Anthracen, Phenanthren mit Pyren und Benzidin im Hexachlornaphthochinon einen gemeinsamen Träger. β -Naphthylamin läßt sich auf Anthracen und Phenanthren und auf einer instabilen Modifikation von Benzidin orientiert abscheiden.

Pentachlorphenol, eine Verbindung, die in den Versuchen von *Willems* häufig aufscheint, ist isomorph mit Hexachlorbenzol, Pentachloranilin und Pentachlortoluol.⁸ Es war nun von Interesse zu prüfen, ob diese Stoffe dieselben Verwachsungen zeigen wie Pentachlorphenol. Ich konnte sie auf Gips, auf Kaliumchlorat und auf Harnstoff durch Sublimation orientiert aufwachsen lassen. *Willems*⁹ gibt an, daß Hexachlorbenzol und Pentachlortoluol nicht mit denselben Trägern zu orientierter Verwachsung zu bringen seien wie Pentachlorphenol und sieht darin eine Bestätigung seiner Annahmen, daß eine Wasserstoffbrücke für die Verknüpfung mit dem Wirtsgitter verantwortlich zu machen ist. Mit Hilfe der hier beschriebenen Arbeitsweise lassen sich solche Verwachsungen ohne Schwierigkeiten erzeugen.

Zusammenfassung.

Es wird eine mikroskopische Technik beschrieben, wodurch die zeitraubende Züchtung der Trägerkristalle erspart wird. Ein zwischen Deckglas und Objektträger aus der Schmelze hergestellter Kristallfilm wird durch Abreißen des Deckglases freigelegt. Auf die so gewonnenen frischen Kristallflächen wird die Gastsubstanz am besten durch Mikrosublimation, seltener als Lösung aufgebracht.

⁸ Brandstätter, Mh. Chem. im Druck.

⁹ J. Willems, Naturwiss. 31, 232 (1943).

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

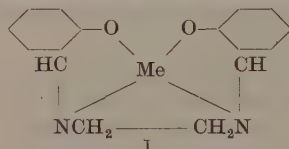
Reaktionen von Schwermetallen mit Thioderivaten des Salicylaldehyds.

Von

G. Beck.

(Eingelangt am 7. Mai 1947.)

Von Pfeiffer¹ ist eine Reihe von inneren Metallkomplexen mit Salicylaldehydäthylendiimin (I) und anderen, analog gebauten Derivaten dargestellt worden. Ferrisalze geben mit dieser Substanz, die am zweck-



mäßigsten in Eisessig gelöst wird, eine tiefviolette Färbung und nach einiger Zeit eine Fällung von prächtig gefärbten Prismen von [Komp. FeIII] Cl. Cuprisalzlösungen färben sich charakteristisch bräunlichviolett und es fallen violette Prismen aus, gemischt mit einer anderen Verbindung, die aus mikroskopischen, grünen, sechsseitigen Blättchen besteht. Nach einiger Zeit wandeln sich die violetten Nadeln unter der Mutterlauge in die grüne Verbindung um. Nickelsalze geben einen orangebraunen kristallinen Niederschlag und die Ferroverbindung bildet farblose Prismen. Die Farblosigkeit deutet darauf hin, daß das zentrale Eisenatom in diesen Verbindungen Edelgaskonfiguration angenommen hat. Durch Säuren werden die Komplexe leicht in die Komponenten gespalten. Es war nun vorauszusehen, daß der Ersatz der OH-Gruppe durch die SH-Gruppe zu viel stabileren inneren Komplexen führen würde, und daß die Farbe der Verbindungen verstärkt würde. Wir kennen bereits eine ganze Reihe solcher Reagenzien, die mit den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe tiefgefärbte innere Komplexe bilden, wie Dithizon, Thionalid, Dimethyl-

¹ P. Pfeiffer und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **503**, 84 (1933); J. prakt. Chem. **152**, 145 (1939); **153**, 265 (1939); **149**, 217 (1937); Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 119, 1399 (1938).

aminobenzylidenrhodanin, Diäthylcarbaminat u. a. Allen ist gemeinsam, daß durch Bindung eines Schwermetallions an ein Schwefel- und ein Stickstoffatom ein neuer Ring gebildet wird.

Zur Darstellung des Reagens wurde o-Chlorbenzaldehyd in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Äthylendiamin versetzt, wobei sich aus konzentrierten Lösungen farblose Blättchen vom Fp. 78° abschieden. Diese wurden darauf mit einer Lösung von Natriumhydrosulfid in Alkohol 10 bis 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht; von den ausgeschiedenen Salzen wurde dekantiert und zur Entfernung von den bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukten dreimal mit Chloroform unter gleichzeitiger Zugabe von Wasser ausgeschüttelt. Nun wurde die alkoholisch-wäßrige Phase mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine rötliche, milchige Emulsion ausschied, die durch Ausschütteln in Chloroform übergeführt wurde. Die Chloroformlösung, die nun das Reagens enthielt, wurde zur Entfernung von Spuren Schwefelwasserstoff kurz aufgekocht und in gut schließenden Flaschen oder besser in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt. Das Reagens wird, wie das bei den Thio-phenolen meist der Fall ist, durch den Luftsauerstoff langsam oxydiert.

Die Chloroformlösung gibt mit Schwermetallionen zum Teil sehr charakteristische und empfindliche Färbungen. Man schüttelt in einem kleinen Reagensgläschen $\frac{1}{2}$ ccm des Reagens mit dem gleichen Volumen der Metallsalzlösung und setzt zur Abstumpfung der freigewordenen Säure, sofern man mineralsaure Salze verwendet, einen Tropfen einer gesättigten Natriumacetatlösung hinzu. Die Metallkomplexe sind fast alle in Chloroform löslich und — einmal gebildet — meistens auch gegen Mineralsäuren beständig, werden aber von Alkalien verändert.

Das Reagens gibt die folgenden Reaktionen:

Zn^{++} zitronengelb; Salzsäure stellt die ursprüngliche, ganz schwach gelblich-bräunliche Farbe wieder her, mit Ammoniak entsteht eine weiße Trübung.

Al^{+++} , Fe^{+} , Fe^{++} , Mn^{++} , Ga^{+++} verhalten sich indifferent.

Ni^{++} tief rotviolett; die Färbung ist — einmal gebildet — auch gegen Mineralsäure beständig. Löslich auch in Schwefelkohlenstoff, Toluol, Aceton, Äther, Äthylacetat. Pyridin löst mit brauner Farbe. Empfindlichkeit $0,2 \gamma/\text{ccm}$.

Co^{++} braunrot; gegen HCl und NH_3 beständig.

In^{+++} goldgelb; gegen HCl beständig (Unterschied gegen Zink und Gallium), mit Natriumacetat zitronengelb.

Tl^{+} orangebraun; wenig oder unlöslich in Chloroform, beständig gegen verdünnte Mineralsäuren, NH_3 und $NaOH$. Empfindlichkeit $3 \gamma/\text{ccm}$.

Te^{+++} lederbraun; NH_3 bewirkt Farbumschlag nach gelblichweiß.

Sn^{++} gelblich; wenig empfindlich.

Sb^{+++} orangebräunlich; unlöslich in Chloroform.

Cd· · orangegelb; beständig gegen HCl. Mit NH_3 gelbe Trübung. Möglicherweise handelt es sich um eine schwer trennbare Emulsion.

Pb· · erst brauner, dann dunkler werdender Niederschlag, NaOH färbt schwarz.

Bi· · · rotbraun; gegen HCl und NH_3 stabil.

Cu· · dunkelorange; gegen HCl stabil, mit NH_3 hellorange. Empfindlichkeit 0,4 γ/ccm .

Ag· braun; mit NH_3 schwarzbraun.

Hg· · gelbe Trübung. Einer der stabilsten Komplexe. Das Hg· · verdrängt alle anderen Metalle aus ihren Verbindungen, kenntlich daran, daß alle anders gefärbten Komplexe nach gelb umschlagen.

Au· · · gelbbraun; wenig empfindlich, mit NH_3 dunkler werdend.

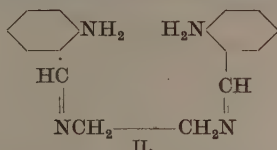
Pd· · rotbraun; sehr stabil. Pt· · rötlichgelb, Pt· · · bräunlichgelb.

Da eine Reihe von Metallionen ähnliche, namentlich gelbe Färbungen geben, wie Zn, Cd, In, Hg, ist eine Unterscheidung erschwert. Man kann die Störung aber, wie beim Quecksilber bereits erwähnt, wenigstens teilweise durch Blockierung vermeiden, indem man das Nickelsalz herstellt. Dessen violette Chloroformlösung vermögen Zink, Cadmium, Indium und Kupfer nicht zu beeinflussen, wohl aber entsteht mit Spuren von Quecksilbersalzen sofort der gelbe Hg-Komplex. Wird aber die Chloroformschicht des Nickelsalzes erst mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, bis die Farbe verschwunden ist, und dann mit 30%iger Essigsäure angesäuert, so färbt sie sich nun gelb, wenn neben Nickel noch Cadmium, orange, wenn Kupfer, und orangebraun, wenn Thallium anwesend sind, während in Gegenwart von Blei oder Wismut wieder das violette Nickelsalz gebildet wird. Offenbar hat zwar das Nickel eine schwächere Affinität zum Schwefel als die beiden andern, aber eine stärkere zum Aminostickstoff im Komplex. Dagegen verdrängen Silberionen das Nickel sofort aus der Verbindung und das Chloroform färbt sich braun, während Kobaltionen ohne Einfluß sind und der Kobaltkomplex bildet sich erst, wenn man das Nickelsalz mit Ammoniak schüttelt und dann ansäuert. Ist neben Nickel noch Zink vorhanden, so scheint sich ein Gleichgewicht einzustellen, wenn man zuerst mit Ammoniak alkalisch macht und dann mit Essigsäure ansäuert. Dagegen wird das einmal gebildete Nickelsalz von Zinkionen nicht oder nur außerordentlich langsam verändert und umgekehrt ist der einmal entstandene Zinkkomplex stabil gegenüber Nickelionen. Wohl aber schlägt die gelbe Farbe des Zinksalzes auf Zusatz von Kupferionen sofort nach orange um (Unterschied gegen Nickelkomplex), Thallium färbt orangebraun, Blei leuchtend orangerot und Wismut gelbbraun, nach Zugabe von Salzsäure braunschwarz. Co· · und Au· · · sind ohne Wirkung, nach Schütteln mit Ammoniak und Essigsäure entsteht jedoch das rotbraune Kobaltsalz. Die verschiedenen Affinitäten der Schwermetalle zum Schwefel und Stickstoff kommen hier deutlich zur

Erscheinung. Durch das Reagens läßt sich das Indium leicht neben Gallium nachweisen, während man sonst wenig Reaktionen zur Unterscheidung der beiden Elemente kennt.

Die durch Oxydation durch den Luftsauerstoff bedingte Inaktivierung des Reagens kann man durch Schütteln der Chloroformlösung mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Natriumhydrosulfit wieder rückgängig machen.

Es wurde auch versucht, das Reagens aus o-Aminobenzaldehyd herzustellen. Durch Kondensation mit Äthylendiimin erhält man nach *Pfeiffer* das Diimin II vom Fp. 178°, das in Eiswasser diazotiert und mit Natriumhydrosulfid aufgekocht wurde. Es wurden aber keine eindeutigen



Resultate erzielt. Aber auch die Darstellung aus o-Chlorbenzaldehyd, wie sie oben beschrieben wurde, führt zu uneinheitlichen Produkten, die nur schwierig zu trennen sind. Läßt man die Chloroformlösung des Reagens eindunsten, so hinterbleibt ein rötlichgelb gefärbtes Öl und daneben scheidet sich eine schwefelreiche kristalline Verbindung ab. Das Öl wurde abgetrennt, mit Brom und Salpetersäure erhitzt und die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Es wurden aber nur 18,4% Schwefel gefunden, statt der für die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$ berechneten 21,3%.

Wie *Pfeiffer* zeigte, gibt das o-Aminobenzylidenäthylendiimin (II) mit Nickel ein rotbraunes Komplexsalz. Dieses ist nur in neutraler Lösung stabil und wird bereits von verdünnter Essigsäure in die Komponenten gespalten. Dagegen ist der Nickelkomplex des Salicylaldehydäthylendiimin (I) gegen Essigsäure beständig, wird aber von Salzsäure zerlegt, während der Thiokomplex auch von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen wird.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Verbessertes Azotometer zur Mikro- und Halbmikrobestimmung des Stickstoffs nach Dumas.¹

Von

A. Müller.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Mai 1947.)

Beim Azotometer nach *F. Pregl*² gelangen mitunter störende Verunreinigungen aus dem Kautschukschlauch in die konzentrierte Kalilauge. Zur Vermeidung dieses Übelstandes empfiehlt *C. Weygand*³ für das Mikroazotometer eine mit einfachen Hilfsmitteln herstellbare Vorrichtung, die den langen Kautschukschlauch (und die Niveaubirne) entbehrlich macht.⁴

Unter Beibehaltung desselben Prinzips habe ich nun das Gefäß für die Lauge und die Glasrohre mit dem Azotometer zu einem handlichen und stabilen Gerät vereinigt und weitere neue Verbesserungen angebracht (Abbildung nicht streng maßstäblich).

Das reine und trockene Azotometer wird in die auf dem eisernen Fuß *F* angeschraubte Hülse *H* (auf deren Boden man wenig Watte gebracht hat) eingesetzt und nach Schmierung der Schiffe mit Vaseline oder besser Graphitvaseline⁵ und des Stiftes *St* (im kurzen Kautschukschlauch) mit Glycerin wie folgt *beschickt*. Bei *W* führt man eventuell etwas Watte ein, um etwaige Verunreinigungen aus dem angeschlossenen

¹ Vorgetragen im Verein Österreichischer Chemiker am 18. April 1947.

² *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, 5. Aufl. bearbeitet von *H. Roth*, S. 90, 95. Springer-Verlag. Wien 1947.

³ Die Chemische Technik **16**, 15 (1943).

⁴ Ein Azotometer, bei dem die Berührung der Kalilauge mit Kautschuk ganz wegfällt, wurde bereits von *H. Schwarz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 771 (1880), angegeben. Dasselbe hat jedoch offenbar wegen des (gegenüber dem Gebrauch der Niveaubirne) unbequemen Eingießens und Ablassens der Lauge nach außen anscheinend wenig Anklang gefunden.

⁵ *H. Lieb* und *A. Soltys*, *Molisch-Festschrift* (Sonderband der Mikrochemie), S. 296. Wien 1936.

Kautschukschlauch und Gummigebläse zurückzuhalten und füllt das Natronkalkrohr *N*. Dieses ist in der mit Schliff versehenen Kappe *K* mit Kautschukstopfen eingesetzt. Nach Abschließen von Schliff *S* wird durch das Trichterrohr *T* Quecksilber eingefüllt, bis dessen Niveau etwa in der Mitte zwischen der Einmündung des Einleitungsrohres bei *E* und dem unteren Ende des nach unten offenen Rohransatzes *A* steht (Abstand von *E* und *A* etwa 10 bis 12 mm). Dann läßt man beim Mikroazotometer (mit einem Fassungsraum des Gefäßes *G* von 60 ml) etwa 45 bis 50 ml, beim Halbmikroazotometer die entsprechende Menge 50%ige Kalilauge durch *T* einfließen.

Die *Handhabung* ist einfach. Die *Lauge* wird mit dem Gummigebläse bei geschlossenem *S* aus *G* durch das Rohr *R* *hinaufgedrückt*, bis das weite mittlere Rohr, das Meßrohr *M* und der untere Teil von *T* davon erfüllt werden und die Hähne *H*₁ und *H*₂ durch Querstellen der Griffe geschlossen. Das *Ablassen* der Lauge aus *T* und *R* (und eventuell aus dem Meßrohr) nach *G* erfolgt durch Verbindung von *G* mit der Außenluft über den Ansatz *A*₁. Soll das Volumen des Stickstoffs bei Atmosphärendruck *abgelesen* werden, so drückt man die Lauge erst bis in den unteren Teil von *T* und läßt sie dann in *R* bis angenähert zur Höhe im Meßrohr langsam ab;

die *Feineinstellung* bewirkt man mit dem Glasstift *St*. Statt des letzteren ist ein Schraubenquetschhahn (mit großem Drehknopf) auf dem mit einem ganz kurzen Glasstab abgeschlossenen Schlauchstück gut geeignet. Verwendet man reines Kaliumhydroxyd (pro analysi), so werden störende Bläschen oder Schaum am Meniskus der Lauge nicht beobachtet.

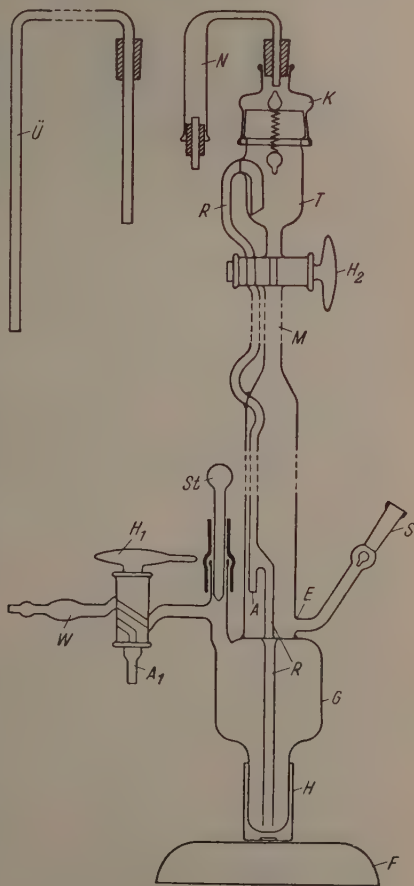


Abb. 1.

Zum *Entleeren* der erschöpften Lauge bedient man sich vorteilhaft des aus der Abbildung ersichtlichen, innen 2,5 bis 3 mm weiten (nicht zu dünnwandigen) Überlaufrohres $\bar{U}$ mit einem in die Kappe K passenden Kautschukstopfen. Nach Abschließen von S , Ablassen der Lauge nach G , Schließen von H_2 und Abnehmen von N (samt Kautschukstopfen) wird $\bar{U}$ mit dem Kautschukstopfen in K , beinahe bis zum Boden von T reichend, fest eingesetzt, K mit den Stahlfedern an den Haken gesichert und nun die Lauge mit dem Handgebläse nicht zu rasch durch $\bar{U}$ in einen (langhalsigen) Kolben übergedrückt. Es ist darauf zu achten, daß besonders gegen Ende der Operation das Gummigebläse vorsichtig betätigt wird, um Aufschleudern der letzten Anteile der Lauge in T gegen K (infolge Druckerhöhung beim Schwinden der Laugensäule in R) mit Sicherheit zu vermeiden. (Aus demselben Grunde ist das etwas erweiterte Rohr R in T nach abwärts gekrümmt.) So gelingt es leicht, die Lauge aus dem Azotometer bis auf einen kleinen Rest sauber zu entfernen.

Die *Entleerung* der Lauge mit dem Handgebläse gelingt *ohne* Überlaufrohr (oder sonstige Behelfe) bequem, wenn an Stelle des einfachen Hahnes H_2 ein Hahn mit zwei Bohrungen wie H_1 tritt. Trotz seiner Bewährung und gewisser Vorteile muß aber betont werden, daß alle möglichen Konstruktionen für die Entleerung der Lauge durch eine Hahnbohrung einen Nachteil gegenüber dem einfachen Hahn mit Anwendung des Überlaufrohres aufweisen: bei versehentlich falscher Hahnstellung fließt beim Aufpumpen Lauge sofort nach außen. Für das verhältnismäßig hohe Halbmikroazotometer ist daher, um eine unnötige Gefahr für den Analytiker auszuschließen, nur die Konstruktion mit einfachem Hahn (nach Abbildung) zu empfehlen.

Die geschlossene Form des Trichterrohres wurde (ohne das Rohr R) beim *Preglschen* Azotometer schon von *R. Seka* in Graz zur Vermeidung der Verkrustung des Trichters benützt.

Wertvolle Hinweise und die Herstellung des beschriebenen Azotometers verdanke ich Herrn *Alfred Haack* in Wien, für die Erprobung desselben und hieraus sich ergebende Diskussionen danke ich Herrn Dr. *Fritz Bühler* (Mikroanalytisches Laboratorium des I. Chemischen Universitäts-Laboratoriums in Wien).

Das verbesserte Azotometer kann von der Firma *Paul Haack*, Wien IX., Garelligasse 4, sowohl für die Mikroanalyse als auch für die Halbmikroanalyse bezogen werden.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Wien.

Bemerkungen zu einer einfachen Dichtebestimmungsmethode für Flüssigkeiten.

Von
F. Cap.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Juni 1947.)

Der Wiener Biologe *Gicklhorn* hat in einer Sitzung der chemisch-physikalischen Gesellschaft im Mai 1947 eine schon andernorts¹ publizierte Methode zur schnellen Bestimmung der Dichte kleinster Flüssigkeitsmengen im Rahmen eines Vortrages über Mikrophysik mitgeteilt. Die Methode besteht darin, daß man die Flüssigkeit, deren Dichte man bestimmen will, in eine Kapillare anhebt und dann diese Kapillare auf eine Lösung vergleichbarer Dichte vorsichtig aufsetzt. Als Vergleichslösungen dienen meist Zuckerlösungen verschiedener Konzentration, deren Dichte aus Tabellen entnommen werden kann. Ist die Dichte der Flüssigkeit in der Kapillare (von nun an Flüssigkeit 1 genannt) kleiner als die Dichte der Flüssigkeit, auf die die Kapillare aufgesetzt wird (Flüssigkeit 2), so geschieht gar nichts, ist die Dichte 1 (s_1) größer als die Dichte 2 (s_2), so erfolgt eine Umschichtung derart, daß in der Mitte der Kapillare eine Flüssigkeitssäule 2 aufsteigt, während 1 an den Rändern absinkt. Messungen mittels dieser Methode haben folgendes ergeben:

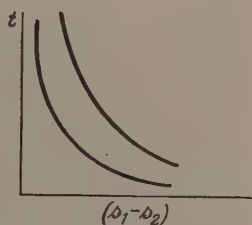


Abb. 1.

1. Die Umschichtung erfolgt um so schneller, je größer der Dichteunterschied ($s_1 - s_2$) ist. Quantitative Messungen erfolgen so, daß man auf der Kapillare (die eine Länge von etwa 4 bis 6 cm hat) im Abstand von etwa 1 cm zwei Marken anbringt und die Passagezeit des aufsteigenden

¹ Protoplasma, 7. Bd. 1929 (*Gicklhorn-Nüstler*), 8. Bd. 1930 (*R. Collander*).

Flüssigkeitsfadens abstoppt. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Passagezeit t vom Dichteunterschied $(s_1 - s_2)$ ergibt eine Hyperbel, die jedoch bei verschiedenen Flüssigkeiten verschieden hoch liegt (s. Abb. 1). Es ist die *Aufgabe* der vorliegenden Arbeit, den physikalischen Charakter desjenigen Parameters zu bestimmen, der die Lage der Hyperbeln bestimmt und ferner eine einwandfreie Gleichung für die vorliegende Hyperbelschar zu finden. *Gicklhorn* vermutete,² daß es sich bei diesem Parameter um die Zähigkeit einer der beiden Flüssigkeiten handle, so daß eine gleichzeitige Zähigkeitsmessung möglich wäre.

2. Der Meniskus der aufsteigenden Flüssigkeitssäule ist am Beginn seiner Reise sehr flach, spitzt sich aber mehr und mehr zu. Dies deutet

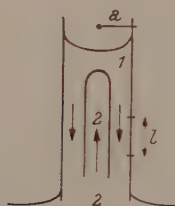


Abb. 2.

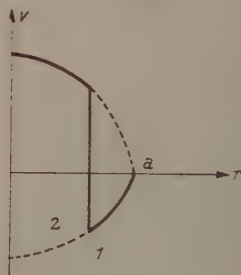


Abb. 3.

darauf hin, daß die Steiggeschwindigkeit in der Nähe der Achse größer ist als am Rand. Das Aufsteigen der ganzen Säule erfolgt jedoch mit konstanter Geschwindigkeit.

3. Die Passagezeiten waren in der Größenordnung von einigen Minuten; es handelte sich also sicher um schleichende Strömungen.

4. Effekte und Störungen, die die Oberflächenspannung auf die Dichtebestimmungen ausüben könnte, wurden von *Gicklhorn* in einer eigenen Arbeit³ untersucht; sie treten entweder überhaupt nicht auf oder sind ruhig zu vernachlässigen.

5. Versuche über Wirbelbildung: Setzt man eine mit Milch gefüllte Kapillare auf eine ruhige Wasseroberfläche auf, so kommt es erst nach einigen Zentimetern ruhigster laminarer Ausströmung ins Wasser zur Wirbelbildung.

Die *Theorie* der Umschichtungserscheinung kann daher von folgenden Voraussetzungen ausgehen:

A. Es handelt sich um eine streng wirbelfreie, laminare (schleichende) Strömung im Sinne von *Hagen-Poiseuille*.

² Erwähnt von Prof. *Gicklhorn* in einem Gespräch mit dem Verfasser.

³ Zusammenfassende Berichte in *Mikrochemie*, 11. Bd., S. 369—428, und 22. Bd., S. 1 (*Gicklhorn*).

B. Es bildet sich anscheinend das normale parabolische Geschwindigkeitsfeld aus.

C. An der Unstetigkeitsfläche der Geschwindigkeit bilden sich keine Wirbel aus (Abb. 2 und 3).

Betrachtet man — ohne zunächst auf den Unterschied zwischen 1 und 2 einzugehen — zwei koaxiale Hohlzylinder (der innere von beiden habe den Radius r , der äußere den Radius $r + dr$), so erhält man aus der *Newtonschen* Formel für die Zähigkeitsreibung

$$K = \eta F \cdot \frac{dv}{dx}$$

für die Kraft zwischen beiden Zylindern den Ausdruck

$$K_1 = -\eta F \cdot \frac{dv}{dr}$$

(r tritt wegen der axialen Symmetrie an Stelle von x , v ist nach Beobachtung 2 eine Funktion von r).

Die Fläche F ist eine mit der Zeit veränderliche Größe, da die Oberfläche des Flüssigkeitszylinders 2 proportional mit der Zeit anwächst. Auf Grund von Beobachtung 2 sowie der Tatsache der laminaren Strömung kann angenommen werden, daß die Geschwindigkeit, mit der sich die ganze Säule 2 verschiebt, konstant ist (stationäre Strömung). Es gilt dann

$$F = 2r\pi vt \text{ und damit } K_1 = -\eta vt 2\pi r \frac{dv}{dr}$$

(das schon oben aufgetretene Minuszeichen kommt daher, daß für größeres r das v kleiner ist, $\frac{dv}{dr}$ ist daher eine negative Größe).

Betrachtet man nun die Reibungskraft, die der äußere Zylinder an seiner äußeren Oberfläche erfährt, so muß jeder von r abhängige Wert um seine Änderung längs dr vergrößert werden. Man erhält so

$$K_2 = +\eta vt 2\pi (r + dr) \cdot \left(\frac{dv}{dr} + \frac{d^2v}{dr^2} \cdot dr \right)$$

(das Minuszeichen fällt weg, da K_2 die Bewegung des Hohlzylinders hemmt).

Diese Betrachtungen gelten für Hohlzylinder, die entweder aus 1 oder aus 2 bestehen in gleicher Weise. Neben den Reibungskräften tritt noch die Druckdifferenz der Enden des Hohlzylinders auf. Bei Hohlzylindern der Art 1 stammt diese Druckdifferenz vom Gewicht des Hohlzylinders, bei Hohlzylindern der Art 2 stammt sie vom Auftrieb (es soll ja $s_2 < s_1$ sein). Die Querschnittsfläche eines Hohlzylinders ist ein Kreisring mit der Fläche $2\pi r \cdot dr$. Wenn daher der Druck p ist, so ist die Kraft auf den Hohlzylinder gleich $-p \cdot 2\pi r \cdot dr$.

Der Druck p auf Hohlzylinder der Art 1 $p_1 = \overbrace{s_1 \cdot g}^{c_1} \cdot v \cdot t$ wo g die Erdbeschleunigung (Gewichtberechnung!) und $v \cdot t$ die Länge des Hohlzylinders ist. Auf Hohlzylinder der Art 2 wirkt der Auftrieb, vermindert

um das Gewicht des Hohlzylinders; man erhält $p_2 = \overbrace{(s_1 - s_2) g}^{c_2} \cdot v \cdot t$. Die Aufstellung der Kräftebilanz ergibt: (p bedeutet entweder p_1 oder p_2)

$$-\eta v t 2 \pi r \frac{dv}{dr} + 2 \eta \pi v t r \frac{dv}{dr} + 2 \eta \pi v t r \frac{d^2 v}{dr^2} \cdot dr +$$

$$+ 2 \eta \pi v t dr \frac{dv}{dr} + 2 \eta \pi v t \frac{d^2 v}{dr^2} \cdot dr^2 = \pm 2 \pi r \cdot dr \cdot p$$

vernachlässigbar, da von
höherer Ordnung klein

oder vereinfacht:

$$\eta_{1,2} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) = \pm r C_{1,2}$$

da die folgende Identität besteht:

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) = \frac{dv}{dr} + r \frac{d^2 v}{dr^2}.$$

Einmalige Integration liefert (C Integrationskonstante)

$$\eta_{1,2} r \frac{dv}{dr} = \pm \frac{r^2}{2} \cdot c_{1,2} + C$$

Division durch r und nochmalige Integration liefert

$$v_{1,2} = \pm \frac{r^2}{4} \cdot \frac{c_{1,2}}{\eta_{1,2}} + \bar{C} \ln r + D.$$

Die Konstante $\bar{C}$ ist sicher Null, da sonst die Geschwindigkeit für $r = 0$ unendlich wird, was sicher nicht der Fall ist ($r = 0$ bedeutet ja die Achse!).

Die Konstanten D und $\bar{C}$ haben für 1 und 2 verschiedene Werte. Man erhält

$$v_1 = + \frac{r^2}{2} \cdot \frac{1}{2 \eta_1} \cdot s_1 \cdot g + D_1 \quad |v_1| \neq |v_2|$$

$$v_2 = - \frac{r^2}{2} \cdot \frac{1}{2 \eta_2} \cdot (s_1 - s_2) g + D_2.$$

Da nur v_2 gemessen werden kann, sollen die Betrachtungen auf die Flüssigkeit 2 beschränkt werden. Stellt man sich vor, 2 fülle — wie es beim Ostwaldtschen Viskosimeter der Fall ist — den ganzen Raum der Kapillare aus, dann wird die Geschwindigkeit an der Stelle $r = a$ (was die Wand bedeutet) den Wert Null haben. Da später nur die Bewegung des achsen-nahen Kerns der Säule 2 von Interesse sein wird und dieser Kern sich auch hier nur in einem Medium der Zähigkeit η_2 bewegt, ist diese Extrapolation berechtigt. Daraus folgt die Gleichung

$$v_2(a) = 0 = - \frac{a^2}{4} \cdot \frac{(s_1 + s_2) g}{\eta_2} + D_2$$

und damit

$$D_2 = \frac{a^3}{4} \frac{(s_1 - s_2) g}{\eta_2}.$$

Man erhält also für v_2 die folgende Formel

$$v_2 = - \frac{(s_1 - s_2) g}{4 \eta_2} (r^2 - a^2) \left(\frac{\text{Parabolisches Geschwindigkeitsprofil!}}{\quad} \right) \text{ da nun } v_2 = \frac{l}{t}$$

wo t Passagezeit, l Markenabstand,

so gilt

$$\frac{l}{t} = - \frac{(s_1 - s_2) g}{4 \eta_2} (r^2 - a^2)$$

für die Achse ($r = 0$) erhält man

$$l = \frac{1}{4} (s_1 - s_2) \cdot g \cdot \frac{t}{\eta_2} \cdot a^2$$

oder

$$t = \frac{4 \eta_2 \cdot l}{(s_1 - s_2) g \cdot a^2}$$

eine Formel, die die Meßergebnisse von *Gicklhorn* richtig wiedergibt.⁴ Die Lage der Hyperbel hängt ab von der Zähigkeit der Flüssigkeit 2. Da die Zähigkeit von 1 in der obigen Formel nicht auftritt, ist man zunächst versucht anzunehmen, daß die hier gebrachte Theorie nur eine Näherung darstellen kann; dieses Bedenken löst sich durch die Überlegung, daß die Bewegung der Kuppe des Meniskus der Säule 2, deren Bewegung allein gemessen wird, von der Zähigkeit weit außen liegender Flüssigkeitsschichten 1 völlig unabhängig ist. An und für sich wäre natürlich eine Untersuchung der Verhältnisse an der Grenzschicht zwischen 1 und 2 (Sprung der Zähigkeit) sehr interessant, liegt aber nicht im Rahmen dieser Arbeit. Prof. *Gicklhorn* und Verfasser haben die Absicht, zur Prüfung der oben angegebenen Formel, insbesondere aber zur Prüfung ihrer Temperaturabhängigkeit (eine vorsichtige Schätzung ergibt weitgehende Temperaturunabhängigkeit) eine Experimentaluntersuchung anstellen zu lassen und hoffen, in absehbarer Zeit an gleicher Stelle hierüber berichten zu können.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. *Gicklhorn* für die Anregung zur vorliegenden Arbeit und seinem Institutsvorstand Dekan Prof. *Thirring* für die andauernde wohlwollende Förderung.

⁴ Sei z. B.

1: 12% Rohrzuckerlösung, $s_1 = 1,0501$ bei 15°C

2: 10% Rohrzuckerlösung, $s_2 = 1,0418$ bei 15°C

$\eta_2 = 0,01522$ 15°C . $l = 1 \text{ cm}$, $a = 0,01 \text{ cm}$, so ist $t = 74,5 \text{ sec}$.

Aus dem Laboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke
Aktiengesellschaft, Linz.

Die acidimetrische Titration der Phosphorsäure und ihre Anwendung in der Düngemittel-, Lebensmittel- und Bodenanalyse.

Von

W. Leithe.

(Eingelangt am 14. Juni 1947.)

Zur makro- und mikroanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln, Veraschungsprodukten u. dgl. wird neben den kolorimetrischen Verfahren am häufigsten die Fällung mit Ammonmolybdat aus saurer Lösung angewandt. Hierfür sind zwei Vorteile maßgebend: die hohe Spezifität der Fällung, welche die Abtrennung der Phosphorsäure aus einem Gemisch zahlreicher Begleitstoffe ermöglicht, sowie der günstige Umrechnungsfaktor, demzufolge auch geringe Phosphormengen bequeme Auswaagen liefern. Diesen Vorteilen stehen mehrere Nachteile gegenüber: die relativ lange Absitzzeit von mindestens 2, bei geringen Niederschlagsmengen 6 bis 18 Stunden, sowie die wechselnde Zusammensetzung des Niederschlages, weswegen dieser nur bei mäßigen Anforderungen an die Genauigkeit als solcher zur Auswaage kommen bzw. acidimetrisch titriert werden darf. Gelegentlich kann als dritte Schwierigkeit ein zeitbedingter Mangel an Molybdänverbindungen hinzukommen.

Von der bekannten Möglichkeit, die Phosphorsäure ohne vorherige Abscheidung unmittelbar durch acidimetrische Titration mit Methylorange und Phenolphthalein zu bestimmen, wobei Methylorange die vollständige Umwandlung der freien Phosphorsäure in das primäre Phosphat, Phenolphthalein die vollzogene Umwandlung des primären in das sekundäre Phosphat anzeigt, wird in der Praxis der Phosphatanalyse nur selten Gebrauch gemacht, da das Verfahren in dieser Form nur bei Vorliegen von freier Phosphorsäure und fixen Alkalien, nicht aber bei Vorhandensein von Erdalkalien usw. anwendbar ist. Diese fallen nämlich während des Überganges vom primären zum sekundären Phosphat in wechselnder Zusammensetzung aus. Diese Schwierigkeit kann

vermieden werden, indem man das Calcium mit Oxalsäure fällt¹ oder mit Tartrat in Lösung hält.² Man kann aber auch von vornherein Ca-Ionen in größerem Überschuß zusetzen² und erhält dann mit Phenolphthalein einen ziemlich scharfen Umschlag, wenn alles sekundäre Phosphat, das sich zunächst nach dem Farbumschlag des Methylorange ausscheidet, in tertiäres Phosphat umgewandelt ist. Der Verbrauch an Alkali zwischen dem Farbumschlag von Methylorange und dem des Phenolphthalein ist somit der doppelte wie bei der Titration ohne Erdalkalien. Die Farbumschläge selbst können noch dadurch verschärft werden, daß an Stelle von Methylorange das im etwas stärker saueren Gebiet umschlagende Dimethylgelb¹ angewandt wird, ferner fügen wir etwas Methylenblau als Kontrastmittel zu.

Die besondere Einfachheit dieses Verfahrens bot den Anlaß, seine Anwendbarkeit auf verschiedenen Gebieten der Phosphatanalyse zu untersuchen; die sich dabei ergebenden Erfahrungen und Arbeitsweisen sind im vorliegenden beschrieben.

Die Titration kann sowohl mit $n/2$ als auch mit $n/10$ NaOH durchgeführt werden. Auch mit $n/50$ NaOH erhält man in engem Volumen innerhalb 2 Tropfen einen scharfen Umschlag. In dieser Form kann das Verfahren auch zur Bestimmung kleiner PO_4 -Mengen dienen.

Der Alkaliverbrauch ist in geringem Maße konzentrationsabhängig. Es empfiehlt sich daher, bestimmte Konzentrationsbedingungen einzuhalten. Eine stärkere Verdünnung der Probenlösung kann durch eine kleine Korrektur kompensiert werden (s. unten).

Der Laugenverbrauch zwischen den beiden Farbumschlägen entspricht nur dann der Phosphorsäure, wenn keine anderen schwachen Säuren vorhanden sind. CO_2 , H_2S , SO_2 u. dgl. können in mineralaurer Lösung verkocht, SiO_2 durch Eindampfen abgeschieden und organische Säuren verglüht werden. Sulfate, Nitrate und Chloride stören nicht.

An Basen ist vor allem die Anwesenheit von Sesquioxiden (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3) zu berücksichtigen. Sie verursachen schon vor dem Farbumschlag des Dimethylgelb eine geringe Ausscheidung von Phosphaten, deren Gehalt und Aufnahmevermögen an Alkali etwas geringer ist als die entsprechenden Erdalkaliverbindungen. Der hierdurch entstehende Fehler ist bei geringen Sesquioxidgehalten (bis 10% des vorhandenen P_2O_5) noch nicht merklich und bedingt nur eine geringe Verminderung der Schärfe der Farbumschläge. In etwas größerer Menge kann der Fehler durch eine kleine Korrektur ausgeglichen werden. Erst wenn das Äquivalenzverhältnis zur Phosphorsäure überschritten wird, was bei Eisen an einem rotbraunen Farbton in der Nähe des zweiten Farbum-

¹ I. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. 13, 910 (1916).

² B. Pfyfl und W. Samter, Z. Unter. Nahr- u. Genußm. 46, 241 (1923).

schlages kenntlich ist, ist das Verfahren nicht mehr anwendbar (z. B. bei Thomasmehl). Bei den handelsüblichen Rohphosphaten, Superphosphaten, Präzipitaten, Knochenaschen, Veraschungsprodukten von Lebensmitteln, Keimpflanzen usw. stört deren Eisengehalt überhaupt nicht.

Erdalkalien und Magnesium stören nicht. NH_4 -Ion macht den Farbumschlag des Phenolphthaleins unscharf und wird daher vorher mit überschüssigem Alkali verkocht.

Die mit dem im vorliegenden beschriebenen acidimetrischen Verfahren erzielte *Genauigkeit* kann folgendermaßen beurteilt werden: jeder Farbumschlag bringt eine Unschärfe von etwa 0,1 bis 0,15 ccm Lauge mit sich. Bei einem Laugenverbrauch von etwa 15 ccm entspricht dies einem Fehler von etwa 1 bis 2% des Phosphorsäuregehaltes (relativ). Z. B. wird man statt 15,0% gelegentlich 14,7 und 15,3% finden. Die Übereinstimmung bei Parallelbestimmungen ist wesentlich besser, was für die Anwendung in der Betriebskontrolle und für Versuchsreihen von Wichtigkeit ist.

In der beschriebenen Form ist die acidimetrische Phosphattitration von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. Sie liefert sehr rasch und ohne viel Aufwand an Material und Apparaturen Werte, deren Genauigkeit in den meisten praktischen Fällen ausreichend sein dürfte. Außerdem fällt als Vorteil ins Gewicht, daß gleichzeitig Angaben bezüglich der Menge nebenbei vorhandener starker Säuren und Basen bzw. über das Vorliegen primärer, sekundärer oder tertiärer Phosphate ermöglicht werden, die für verschiedene Fragestellungen, insbesondere betriebstechnischer Natur von Interesse sind. Einige Beispiele aus der Analyse der Phosphatdüngemittel sollen dies erläutern; nähere Angaben hierüber siehe im experimentellen Teil.

1. *Analyse von Rohphosphaten*. Löst man den Phosphorit in starker Mineralsäure von bekanntem Säuregrad (z. B. 4 n HCl oder HNO_3), so liefert die zwischen den Farbumschlägen verbrauchte Laugenmenge den Gehalt an Gesamt- P_2O_5 . Ferner läßt sich aus der insgesamt verbrauchten Laugenmenge die zum Aufschluß des Phosphorites nötige Menge Säure (z. B. Schwefelsäure zur Superphosphatgewinnung) errechnen und schließlich ergibt sich ein Anhaltspunkt für die Menge der sonstigen säureverbrauchenden Stoffe (z. B. CaCO_3).

2. *Superphosphat*. Im Wasserauszug kann neben der wasserlöslichen Phosphorsäure gleichzeitig auch die freie Phosphorsäure bestimmt werden.

3. *Präzipitat*: Außer der Gesamtphosphorsäure ergibt sich — wofern keine sonstigen basisch wirkenden Stoffe (Carbonat) vorhanden sind — der Gehalt an sekundärem und tertiärem Phosphat.

4. *Saturationskalk*. Im geglühten Produkt ergibt sich neben dem Gesamtphosphat die Menge an Gesamtbasen (CaCO_3 und CaO).

5. Zitrat- und zitronensäurelösliche Phosphorsäure. In den entsprechenden Auszügen kann die Phosphorsäure wegen der Wirkung der Zitronensäure als mäßig schwache Säure nur nach dem Eindampfen und Verglühen bestimmt werden. Es kann aber im ausgewaschenen Filtrationsrückstand nach dessen Lösung in Salzsäure die „zitronensäure-unlösliche“ bzw. „zitraturunlösliche“ Phosphorsäure acidimetrisch bestimmt werden. Nach Abzug von der Gesamtphosphorsäure ergibt die Differenz die entsprechenden löslichen Anteile P_2O_5 .

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für das vorliegende Schnelltitrationsverfahren liegt in der Phosphatbestimmung in Aschen der *Lebensmittelanalyse*,³ insbesondere von Milch, Wein, Bier, Mehl und Eierlebensmitteln. Im letzteren Fall, ebenso bei Eierlikören, dient die Phosphatbestimmung im Alkoholextrakt zur Erkennung und Bestimmung von vorhandenem Eigelb. Woferne mit löslicher Kieselsäure zu rechnen ist, ist diese wie üblich durch Eindampfen mit Salzsäure und trockenes Erhitzen auf etwa 110° unlöslich zu machen. Störende Mengen von Eisen oder Aluminium liegen in der Regel nicht vor, die Titration gelingt daher sehr scharf. Ist mit über 10 mg P_2O_5 zu rechnen, so titriert man mit $n/10$ NaOH, bei geringeren Mengen mit $n/50$ NaOH.

Schließlich liegt ein experimentell besonders günstiges Anwendungsgebiet der acidimetrischen Schnelltitration in der Phosphatbestimmung in *Keimpflanzenaschen* nach *Neubauer* vor, welche gegenwärtig die maßgebende Methode zur Bestimmung des Düngerbedürfnisses in Böden ist. Bisher wurde nach Abtrennung der Kieselsäure entweder kolorimetrisch nach *Zinzadze* oder gewichtsanalytisch durch Ausfällen der Phosphate mit Kalkmilch, Filtration (das Filtrat dient zur Kaliumbestimmung), Lösen des Niederschlages in HNO_3 und Fällen mit Ammoniummolybdat verfahren. Im Sinne der vorliegenden Titrationsmethode kann nun der salzsaure Aschenauszug mit Kalkmilch bis zum ersten Farbumschlag von Dimethylgelb versetzt und hierauf unmittelbar mit gestelltem Kalkwasser oder auch mit $n/10$ NaOH bis zum zweiten Farbumschlag (Phenolphthalein) titriert werden. Das Filtrat des Titriergemisches dient wie bisher zur Kaliumbestimmung. Diese Ausführungsform dürfte auch gegenüber der kolorimetrischen Methode nach *Zinzadze* eine Beschleunigung und Vereinfachung ohne Einbuße an Genauigkeit bedeuten.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Ausführung der Titration.

A. Mit $n/2$ NaOH.

Die je nach den untenstehenden Angaben in 10 bis 25 ccm gelöste Probe wird mit 10 ccm Calciumchloridlösung und 10 Tropfen Misch-

³ S. hierzu insbesondere *Pfyl*, a. a. O.

indikator versetzt und hierauf mit $n/2$ NaOH bei gutem Tageslicht oder einer Tageslichtlampe titriert.

Herstellung der CaCl_2 -Lösung: Eine 14%ige Lösung ($d = 1,10$) wird durch Lösen von reinem CaCl_2 in Wasser, Zusatz einiger Tropfen Mischindikator, Versetzen mit $n/2$ HCl bis zum eben rötlichen Farbton des Dimethylgelb, Wegkochen der eventuell vorhandenen Kohlensäure, Erkaltenlassen und Einstellen mit $n/2$ NaOH auf den gräugrünen Farbton hergestellt. Der Laugenverbrauch zwischen gräugrün und violett (alkalischer Umschlag) darf bei 10 ccm Lösung nicht mehr als 1 bis 2 Tropfen betragen.

Herstellung des Mischindikators: 1 g Phenolphthalein, 0,1 g Dimethylgelb und 0,07 g Methylenblau werden in 150 ccm Äthylalkohol gelöst. Titration: Die stark saure Probe ist zunächst violettrot. Bei langsam fortschreitendem Laugenzusatz in kleinen Portionen und unter ständigem starkem Schütteln beginnt sich an der Einfallstelle ein Niederschlag abzuscheiden, der sich aber zunächst beim weiteren Schütteln wieder löst. (Ist dagegen Eisen und Aluminium vorhanden, so bleibt ein amorpher Niederschlag vor Erreichen des ersten Farbumschlages bestehen.) Die rote Farbe verblaßt allmählich und schlägt beim ersten Farbumschlag (Umwandlung aller freier Phosphorsäure in primäres Phosphat) ziemlich scharf in grau um. Der Punkt ist erreicht, wenn die Mischung in der Durchsicht rein grau ohne rötlichen Stich, aber auch ohne ausgeprägt grünen Farbton erscheint. Der Laugenverbrauch beim ersten Umschlag wird notiert.

Nach weiterem Laugenzusatz wird die Probe rein grün, der Niederschlag nimmt zu. Der an der Einfallstelle auftretende rotviolette Farbton des Phenolphthaleins verschwindet zunächst beim fortwährenden starken Schütteln. Man setzt Lauge zu, bis der ausgeprägt rote Ton innerhalb 20 Sekunden bestehen bleibt und nimmt ihn durch tropfenweisen Zusatz von $n/2$ HCl bis zum blaß-rötlichgrauen Farbton wieder weg. Das Volumen der hierzu verbrauchten Salzsäure ist vom Laugenvolumen abzuziehen, soll aber nicht mehr als 2 Tropfen betragen, da bei allzu starker Laugenkonzentration der Niederschlag auch noch OH-Ionen aufnehmen kann (Bildung von Hydroxyl-Apatit).

Berechnung: 1 ccm $n/2$ NaOH zwischen den beiden Farbumschlägen entspricht 0,0178 g P_2O_5 .

Die zur Titration verwendeten Maßflüssigkeiten müssen weitgehend frei von CO_2 sein. Bei einer Blindprobe mit 10 ccm $n/2$ HCl und 10 ccm Lauge darf zwischen den beiden Farbumschlägen höchstens 1 Tropfen $n/2$ NaOH verbraucht werden.

Größere Mengen Eisen und Aluminium verursachen, wie eingangs erwähnt, einen geringfügigen Minderverbrauch an Lauge infolge Ausfallens von Phosphaten vor dem ersten Farbumschlag, die basischer

als primäres Phosphat sind. Ist der Gehalt an Fe_2O_3 bekannt, so kann je 10 mg Fe_2O_3 in der titrierten Probenflüssigkeit 0,1 ccm $n/2$ NaOH zum Laugenverbrauch zwischen den beiden Farbumschlägen zugezählt werden.

Bei Anwesenheit von Ammonsalzen wird der Farbumschlag des Phenolphthaleins unscharf, während der des Dimethylgelb nicht beeinflußt wird. Man verfährt dann so, daß man die freie Säure bis zum ersten Farbumschlag wie gewöhnlich titriert. Hierauf setzt man einen genügenden, aber nicht zu großen Überschuß an 1 bis 2 n NaOH zu, verkocht das Ammoniak vollständig, setzt hierauf 1 bis 2 n HCl bis eben zur Lösung des Niederschlages zu, kocht zur Vertreibung von Kohlensäure kurz auf, läßt unter der Wasserleitung vollständig abkühlen, stellt mit $n/2$ NaOH auf grau ein und titriert nun weiter bis zum nunmehr scharfen zweiten Farbumschlag.

Bei stark salpetersauren Proben muß nach Zusatz des Mischindikators sofort titriert werden; bei längerem Stehen wird der Indikator teilweise zerstört und man erhält falsche Werte. Im Zweifelsfalle setzt man beim ersten Farbumschlag noch einige Tropfen Indikator zu und überzeugt sich, ob der graue Farbton unverändert bleibt.

B. Titration mit $n/10$ NaOH.

Die Titration mit $n/10$ NaOH unterscheidet sich von der mit $n/2$ NaOH nur dadurch, daß statt 10 ccm CaCl_2 -Lösung 2 ccm und statt 10 Tropfen Indikator 4 Tropfen verwendet werden. Die $n/10$ -NaOH-Lösung wird am besten gegen eine $n/10$ - KH_2PO_4 -Lösung gestellt, welche durch Auflösen von 6,807 g reinstem, bei 100° getrocknetem Salz im Liter gewonnen wird. 20 ccm dieser Lösung werden zunächst mit 2 ccm CaCl_2 -Lösung und 4 Tropfen Mischindikator versetzt und vorerst mit $n/10$ HCl auf den grauen Farbton eingestellt, wozu nur wenige Tropfen notwendig sind, die nicht berechnet werden. Im weiteren geht man wie bei A vor.

1 ccm $n/10$ NaOH zwischen den Farbumschlägen = 0,00355 g P_2O_5 .

C. Titration mit $n/50$ NaOH.

Die Titration entspricht der mit $n/10$ NaOH; die Probenlösung soll nicht mehr als 5 ccm betragen. Man setzt 1 ccm CaCl_2 -Lösung und 2 Tropfen Mischindikator zu. Die $n/50$ NaOH wird gegen 5 ccm einer $n/25$ - KH_2PO_4 -Lösung gestellt. Man stellt mit $n/50$ -HCl-Lösung auf grau ein und titriert mit $n/50$ -NaOH-Lösung bis zum roten Umschlag des Phenolphthaleins. Die Rotfärbung muß 20 Sekunden lang deutlich bestehen bleiben. Der Faktor einer $n/50$ -NaOH-Lösung beträgt meist etwa 0,90 der Theorie, da, wie oben erwähnt, der Laugenverbrauch gegen PO_4 bei geringerer Konzentration etwas zu groß ist.

1 ccm $\frac{n}{50}$ NaOH zwischen den Farbumschlägen = 0,71 mg P_2O_5 .

Praktische Analysenbeispiele.

I. Rohphosphorit.

Bestimmung der Gesamtphosphorsäure und Berechnung der zum Aufschluß nötigen Menge Schwefelsäure sowie der sonstigen in Säure löslichen Bestandteile.

5 g des sehr fein gepulverten Phosphorites werden in einem Kölbchen mit Steigrohr mit 25,0 ccm gestellter 4 n Salzsäure oder Salpetersäure 10 Minuten gelinde gekocht, abgekühlt, in einen 100-ccm-Meßkolben gespült, aufgefüllt und filtriert. Man pipettiert bei P_2O_5 -Gehalten unter 25% 20 ccm Filtrat ab und verfährt weiter nach der allgemeinen Ausführungsvorschrift mit $n/2$ NaOH, S. 204.

Berechnung des Gehaltes an Gesamt- P_2O_5 : bei 5,0 g Einwaage und einer Verdünnung 100/20 entspricht 1 ccm $n/2$ NaOH 1,78% P_2O_5 .

Berechnung der zum Aufschluß des Rohphosphorites bis zur vollständigen Umwandlung in primäres Phosphat nötigen Menge H_2SO_4 :

Beispiel: 5,00 g auf 100, davon 20 ccm titriert = 1,00 Einwaage.
Verbrauch für 25,0 ccm 4 n HCl auf 100, davon 20 titriert:

	40,0 ccm $n/2$ NaOH
Verbrauch für die Probe bis zum 1. Farbuschlag	17,9 ccm $n/2$ NaOH
Verbrauch zwischen den Farbuschlägen:	15,4 ccm $n/2$ NaOH
Zur Bildung des primären Phosphates sind für 1 g Phosphorit nötig:	
40 — 17,9 = 22,1 ccm $n/2$ H_2SO_4 = 0,542 g H_2SO_4 .	

Berechnung der außer Tricalciumphosphat noch vorhandenen, in Säure löslichen Stoffe: wäre nur $Ca_3(PO_4)_2$ vorhanden, so wäre der Gesamtverbrauch an Lauge bis zum zweiten Farbuschlag gleich der zugesetzten Säure = 40,0 ccm. Die Differenz von 40,0 bis 33,3 = 6,7 ccm entspricht sonstigen HCl verbrauchenden Stoffen und kann näherungsweise auf $CaCO_3$ = 0,168 g je 1 g Probe umgerechnet werden.

Superphosphat.

1. *Gesamtphosphorsäure*: 5 g feingepulverter Probe werden mit 10,0 ccm 4 n HCl 10 Minuten am Steigrohr gekocht, in einen 250-ccm-Meßkolben gespült, aufgefüllt, filtriert und vom Filtrat 10 ccm mit $n/10$ NaOH titriert. Siehe S. 205 B.

1 ccm $n/10$ NaOH = 1,78% P_2O_5 .

2. *Wasserlösliche und Freie Phosphorsäure*: entsprechend den ehemaligen „Verbandsmethoden“⁴ werden 10,0 g Probe im 500 ccm-Meßkolben mit Wasser eine halbe Stunde geschüttelt und filtriert. 25 ccm des Filtrates werden entsprechend S. 205 B mit $n/10$ NaOH titriert.

1 ccm $n/10$ NaOH = 0,710% P_2O_5 .

Die Kubikcentimeter $n/10$ NaOH bis zum ersten Farbuschlag auf

⁴ Methodenbuch II (Untersuchung von Düngemitteln), S. 55. Berlin 1941.

grau werden auf freie Phosphorsäure umgerechnet. 1 ccm n/10 NaOH entspricht hier 0,0071 g P_2O_5 bzw. bei 10 g Einwaage und 500/25 Verdünnung 1,42% freie P_2O_5 .

3. *Zitratlösliche Phosphorsäure*: In Anlehnung an die Verbandsvorschrift werden 1,00 g Substanz mit 100 ccm *Petermann*-Lösung zerrieben, in einem Kolben 3 Stunden rotiert, 1 Stunde bei 40° digeriert und hierauf filtriert oder an einer geeigneten Vorrichtung abgesaugt. Der Niederschlag wird einmal mit wenig Zitratlösung und dreimal mit Wasser gewaschen, hierauf mitsamt dem Filter mit 10 ccm 4 n Salzsäure 10 Minuten am Steigrohr gekocht, in einen 50-ccm-Meßkolben überführt, aufgefüllt, filtriert und 25 ccm Filtrat abpipettiert.

Man setzt 2 ccm $CaCl_2$ -Lösung und 4 Tropfen Indikatormischung zu und neutralisiert die Hauptmenge der freien Säure zunächst mit 2 n NaOH, bis eben noch kein bleibender Niederschlag gebildet ist und die Flüssigkeit noch im sauren Gebiet violett ist, kocht die eventuell vorhandene Kohlensäure weg, kühlt unter der Wasserleitung ab, stellt hierauf mit n/10 NaOH genau auf grau ein und titriert mit n/10 NaOH bis zum zweiten Farbumschlag.

1 ccm n/10 NaOH zwischen den beiden Farbumschlägen entspricht 0,00355 g zitratunlöslicher P_2O_5 bzw. bei 1 g Einwaage und 50/25 ccm Verdünnung 0,71% zitratunlöslicher P_2O_5 . Deren Differenz von der Gesamt- P_2O_5 ergibt die zitratlösliche Phosphorsäure.

Präzipitate und Knochenaschen.

Die Lösung, Titration und Berechnung der Gesamt- P_2O_5 erfolgt auf gleiche Weise wie S. 206 I für Rohphosphorit beschrieben.

Berechnung des Gehaltes an sekundärem und tertiärem Phosphat:

Beispiel: 5,00 g auf 100 ccm, davon 20 titriert = 1 g Einwaage.
 Verbrauch bis zum ersten Farbumschlag 25,1 ccm n/2 NaOH,
 „ vom ersten bis zum zweiten Farbumschlag. 25,8 ccm n/2 NaOH,
 „ für die zum Lösen verwendeten 25 ccm
 4 n-HCl, auf 100 ccm verdünnt, davon
 20 ccm titriert 40,0 ccm n/2 NaOH.

Da sekundäres Phosphat 1 Mol Lauge bis zum zweiten Farbumschlag bindet, beträgt bei ausschließlichem Vorliegen von sekundärem Phosphat der Gesamtlaugenverbrauch $40,0 + \Delta/2$, wenn Δ der Verbrauch an Lauge zwischen den beiden Farbumschlägen ist. Bei Vorliegen von ausschließlich tertiärem Phosphat beträgt der Gesamtlaugenverbrauch 40,0 ccm.

Im vorliegenden Beispiel wurden insgesamt 50,9 ccm n/2 NaOH verbraucht. Wäre die gesamte Phosphorsäure als sekundäres Phosphat vorhanden, so hätten $40 + \Delta/2 = 52,9$ ccm Lauge verbraucht werden müs-

sen. Die Differenz von 2 cem entspricht, verdoppelt, P_2O_5 in tertiärem Phosphat, während $4 - 4 = 21,8$ cem P_2O_5 in sekundärem Phosphat entsprechen.

Saturationskalk.

3 bis 5 g durch Glühen veraschter Saturationskalk werden in 25 cem 4 n HCl unter Erwärmen gelöst. Man verkocht die Kohlensäure, füllt auf 100 cem auf, filtriert, pipettiert 25 cem ab, setzt 4 Tropfen Mischindikator zu (wegen des großen Überschusses an Ca-Ion erübrigt sich der $CaCl_2$ -Zusatz), titriert zunächst mit n/2 NaOH die freie Säure bis zum ersten Umschlagspunkt und hierauf mit n/10 NaOH bis zum zweiten Umschlagspunkt. Die Berechnung ergibt sich unter sinngemäßer Anwendung der Angaben bei Rohphosphorit.

Bestimmung der Phosphorsäure in Neubauer-Aschen.

Die gesamte kohlefreie Rohasche wird mit etwas heißem Wasser und etwa 10 cem 10%iger Salzsäure am Sandbad zur staubigen Trockne eingedampft, eine halbe Stunde auf etwa 110° erhitzt, mit 4 Tropfen 10%iger Salzsäure befeuchtet, in einen 25-cem-Meßkolben gespült und auf 25 cem aufgefüllt. Vom Filtrat werden 20 cem mit 4 Tropfen Mischindikator versetzt, mit einer etwa n/2 carbonatfreien Kalkmilch auf grau eingestellt und hierauf mit n/10 NaOH auf eine 20 Sekunden beständige Rotfärbung des Phenolphthaleins titriert.

Nach der Titration wird die gesamte Flüssigkeit auf 50 cem aufgefüllt, filtriert und vom Filtrat 40 cem zur Kalibestimmung verwendet.

Das Ergebnis der Phosphatbestimmung ist mit Rücksicht auf die stattgefundene Verdünnung mit 1,25, das der Kalibestimmung mit 1,56 zu multiplizieren.

Analysenbeispiele.

		% P_2O_5	
		Molybdänverf.	vorl. Verfahren
Rohphosphorit	I, Gesamt- P_2O_5	25,9	26,0
„	II, „ „	26,9	27,2
Präzipitat,	„ „	44,7	45,3
Knochenasche,	„ „	25,7	26,1
Superphosphat	I, „ „	19,3	19,0
„	I, wasserlösl. P_2O_5	17,8	18,1
„	II, Gesamt- P_2O_5	18,1	18,1
„	II, wasserlösl. P_2O_5	15,1	15,3
„	III, zitratlösl. P_2O_5	9,4	9,1
Weizenmehl,	Gesamt- P_2O_5	0,25	0,28
Sojareis,	„ „	1,20	1,17
Neubauer-Asche		13,0 mg	13,2 mg

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein,
Analytisches Laboratorium Oppau.

Colorimetrische Bestimmung von Magnesium mittels Titan- gelb unter Entfernung störender Elemente wie Eisen, Alu- minium und Mangan durch Ausschüttelung mit Acetylaceton.*

Von

E. Abrahameczik.

(Eingelangt am 19. Juni 1947.)

Direkte und indirekte Verfahren zur colorimetrischen Magnesium-Bestimmung.

Die Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung des Magnesiums lassen sich in zwei Gruppen einteilen: in direkte Verfahren, beruhend auf der Eigenschaft des Magnesiumhydroxyds, mit Jod oder einer großen Anzahl von Farbstoffen intensiv gefärbte, im Farbton von den Farbstoffen meist verschiedene Adsorptionsverbindungen zu bilden, und in indirekte Verfahren, beruhend auf der Fällung des Magnesiums als definierte, schwer lösliche Verbindung, z. B. MgNH_4PO_4 oder Magnesium-oxychinolat, und Bestimmung nicht des Mg, sondern eines anderen Bestandteiles dieser Salze auf colorimetrischem Wege.

Diese zweite Gruppe der indirekten Verfahren, der „Umwegverfahren“, scheidet für serienmäßige Bestimmung geringer Magnesiummengen aus, denn eine Abscheidung einer Magnesiumverbindung und Isolierung derselben bedeutet eine wesentliche Erhöhung der zur Bestimmung nötigen Arbeitszeit. Außerdem ist eine Isolierung des Mg als Niederschlag mit Fehlern verbunden durch die bei geringen Magnesiummengen bedeutend ins Gewicht fallende Löslichkeit der Niederschläge und eventuelle unvollständige Entfernung des Lösungsmittelüberschusses. Zur vollständigen Entfernung des Fällungsmittels nötiges gründliches Waschen erhöht aber die Mg-Verluste durch die Löslichkeit des Niederschlages. Die beiden Fehler können sich natürlich kompensieren, sind aber niemals vermeidbar.

* Vortrag, gehalten auf der Arbeitstagung für Colorimetrie der Dechema in Jena, 8. Dezember 1944.

Die zuerst genannte Gruppe der direkten Bestimmungsverfahren des Mg weist diese Mängel nicht auf, und daher sind diese Verfahren bevorzugt angewendet worden.

Farbreaktionen des Magnesiums und darauf beruhende Bestimmungsverfahren.

Magnesiumhydroxyd hat, insbesondere in frisch gefälltem Zustande (in statu nascendi), die Eigenschaft, Farbstoffe und auch verschiedene anorganische Substanzen zu adsorbieren. Erstmals beschrieb *Schlagdenhauffen*¹ im Jahre 1878 eine Reaktion von Magnesiumhydroxyd mit Jod bzw. Hypojodit, bei der sich eine rotbraune Additionsverbindung bildet. Da die Möglichkeit, Mg durch eine Farbreaktion nachzuweisen, in den letzten Jahrzehnten gesteigertem Interesse begegnete, beschäftigten sich eine größere Anzahl von Forschern³⁻⁹ mit der Reaktion von *Schlagdenhauffen*, nachdem diese durch *Denigès*² wieder aufgegriffen und zu einer halbquantitativen Methode ausgestaltet worden war.

Die Bildung eines Farblackes zwischen $Mg(OH)_2$ und organischen Farbstoffen wurde zuerst von *J. Formánek* beobachtet und in seiner Monographie¹⁰ beschrieben. Der violette Alkanna-Farbstoff wurde von Magnesiumhydroxyd unter Umfärbung nach Blau adsorbiert. 20 Jahre später wurde diese Reaktion von *F. L. Hahn* und Mitarbeitern¹¹ untersucht und festgestellt, daß der die Farbreaktion gebende Stoff das 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon („Chinalizarin“) ist. Diese Reaktion wurde in der Folge viel bearbeitet¹²⁻²⁶ und auch für die quantitative Bestimmung^{15, 24-27} z. B. nach dem Verfahren der Absolutcolorimetrie, angewendet.

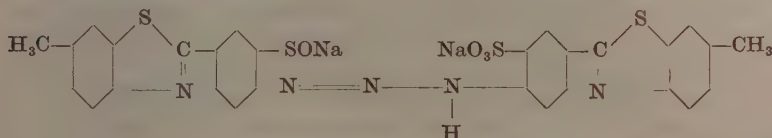
Auch andere mit Tetraoxyanthrachinon verwandte Farbstoffe wurden zum Mg-Nachweis angewandt, z. B. Naphtazarin²² und der Krapp-Farbstoff^{18, 28}. Eingehend untersucht wurden auf ihre Brauchbarkeit zum Mg-Nachweis eine große Anzahl von Azofarbstoffen: p-Nitrobenzol-azoresorcin (= o, p-Dioxyazo-p-nitrobenzol)^{14, 25, 29-35}, Diazofarbstoffe (Nitrodiazoaminoverbindungen)³⁶⁻³⁸; Disazofarbstoffe wie Benzopurpurin 4 B^{15, 17, 25, 39}, Azoblau^{15, 23, 25, 34}, Toluylenorange R (= Direktororange R)^{15, 25}, Diaminreinblau FF (= Chicagoblau 6 B)^{15, 25, 34}, Benzoazurin G⁴⁰, Anilingelb S¹⁷, La Motte Purpur¹⁷, Brillantgelb¹⁷, Congocorinth¹⁷, Anilinbordeaux⁴¹, Farbstoff aus Tetrazobenzidin und Resorcin⁴².

Reaktion des Magnesiums mit Titangelb.⁴³⁻⁵¹

Als wichtigstes Farbreagens wurde von *Kolthoff* das Titangelb eingeführt. Dieser gebräuchliche Farbstoff (und chemisch ähnlich gebaute, z. B. durch die Zahl und Stellung der Substituenten unterschiedene) werden von vielen Firmen hergestellt und unter den verschiedensten

Namen auf den Markt gebracht (Titangelb A, B und 2 GS, Titan-Yellow G, Oxydiamingelb TZ, Acidingelb 5 G, Clayton Yellow, Diaminreingelb, Mimosa Z, Thiazolgelb G und 3 G).

Der Farbstoff ist Methylbenzothiazol-(1,3)-4,4'-Diazoaminobenzol-(2,2')disulfosaures Natrium*):



In Wasser ist der Farbstoff relativ gut löslich, in saurer Lösung ist er hellgelb und echt gelöst, alkalisch bräunlich und in kolloidalem Zustande. Bei längerem Stehen flockt er dann aus und kann zum größten Teil abfiltriert werden. In saurer Mg-haltiger Lösung tritt keine Reaktion ein; in alkalischer Mg-Lösung entsteht eine Mischfarbe aus dem Gelbbraun des Farbstoffes und dem roten Farbton eines Anlagerungsproduktes des Farbstoffes an das kolloidal verteilte Magnesiumhydroxyd. Dieser Mischton wird nur bestimmt durch das Verhältnis Magnesium zu Farbstoff, nicht durch die absolute Magnesiummenge. Bei größerem Farbstoffüberschuß ist die resultierende Färbung nur wenig von der braungelben der Mg-freien alkalischen Farbstofflösung verschieden. Bei steigendem Mg-Gehalt erreicht die Färbung nach Durchlaufen aller Zwischenfarbtöne bei einem bestimmten Mg-Farbstoffverhältnis einen roten Ton, der bei weiterer Zunahme der Mg-Konzentration sich nicht mehr ändert. Es ist dann der gesamte Farbstoff auf der in feinsten Suspension vorliegenden $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Fällung niedergeschlagen.

Colorimetrische Bestimmung.

Diesem besonderen Verhalten der Mg-Titangelb-Reaktion muß man Rechnung tragen, wenn es sich um die Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung handelt. Man hat es in diesem Falle ja nicht mit einer Farbreaktion zu tun, die dem *Lambert-Beerschen* Gesetz gehorcht, sondern mit einer Umfärbung, die am ehesten mit dem Umschlagen eines zweifarbigen Indikators zu vergleichen ist. Es kommen daher für die Bestimmung alle jene Vergleichsmethoden nicht in Betracht, die auf dem *Lambert-Beerschen* Gesetz beruhend, den Vergleich mit einer einzigen Standardlösung vornehmen, der Bestimmung muß vielmehr eine abgestufte Reihe von Proben bekannten Gehaltes zugrunde gelegt werden. Nach diesen fertigt man mit dem Photometer (z. B. dem *Pulfrich-Photometer* von *Zeiß* oder dem „Leifo“ von *Leitz*) eine Eichkurve an.

* Die Formel bei Kolthoff ist falsch, ebenso bei Ginsberg die Angabe: „Titangelb ist das Natriumsalz der Dihydrothio-p-toluidinsulfosäure“.

Die Bestimmungen müssen natürlich stets mit genau der gleichen Farbstoffmenge, wie sie für die Eichlösungen verwendet wurden, ausgeführt werden. Es erübrigt sich, eine besondere Reinigung des Farbstoffes vorzunehmen, wenn beim Anbrechen einer neuen Packung jedesmal eine neue Eichkurve aufgenommen wird.

Die früher erläuterte Abhängigkeit des Farbtones von dem Verhältnis Mg:Farbstoff, nicht von der absoluten Mg-Konzentration, läßt sich analytisch noch weiter auswerten. Erhöht man nämlich die zum colorimetrischen Vergleich zugesetzte Farbstoffmenge, so verschiebt sich der ganze Bereich, in dem die Mg-Bestimmung vorgenommen werden kann, nach höheren Mg-Konzentrationen. Senkt man umgekehrt die angewandte Farbstoffmenge, so verschiebt sich der Colorimetriebereich nach geringeren Mg-Konzentrationen. Hiermit wird auch die Erfassungsgrenze nach unten verschoben. Hand in Hand mit der Erhöhung oder Verringerung der Farbstoffmenge geht natürlich eine Verringerung bzw. eine Vergrößerung der Schichtdicke, die zur Bestimmung anzuwenden ist. Letzten Endes erscheint die Magnesiumcolorimetrie begrenzt nach unten durch das Löslichkeitsprodukt des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (in der alkalisch gemachten Probelösung) und nach oben durch jene Magnesiumkonzentration, bei der das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ unter den Reaktionsbedingungen nicht mehr colloidal suspendiert bleibt, sondern ausflockt (weniger als 10 γ Mg im Liter, bzw. mehr als 100 mg im Liter).

Störende Elemente und ihre Entfernung.

*Kolthoff*⁴³ und später *Kreibich*⁴⁵ stellten fest, daß eine Anzahl von Elementen die Magnesium-Titangelb-Reaktion beeinflusst. Am interessantesten ist in dieser Beziehung das Calcium. Es vertieft die Mg-Titangelb-Färbung bedeutend und verschiebt den Farbton von Gelbrot nach einem reinen Rot. Calcium allein gibt aber keinerlei Reaktion mit dem Farbstoff. Von einer gewissen Calciummenge an aufwärts nimmt dieser Einfluß aber nicht mehr zu. Dies benützt man, um den Ca-Einfluß auf die Mg-Bestimmung auszuschalten. Man setzt zu Proben und Vergleichslösungen diese Mindestmenge in Form von Calciumchloridlösung zu.

Ferner stören durch Bildung gefärbter Hydroxydniederschläge: Mangan, Eisen und Kupfer. Geringere Manganmengen können durch Anwendung eines Reduktionsmittels (z. B. Natriumsulfit) unwirksam gemacht werden. Größere Mengen Mangan, Eisen und Kupfer müssen entweder entfernt oder durch Zusatz von Komplexbildnern (Fe und Cu z. B. mit Cyanid) maskiert werden.

Kobalt und Nickel reagieren mit Titangelb ähnlich wie Mg unter Bildung gefärbter Adsorptionsverbindungen.

Kadmium, Zink, Wismut, Zinn und Aluminium, auch kleinere Mengen Fe und Cu schwächen die erhaltenen Magnesiumfärbungen, vermutlich

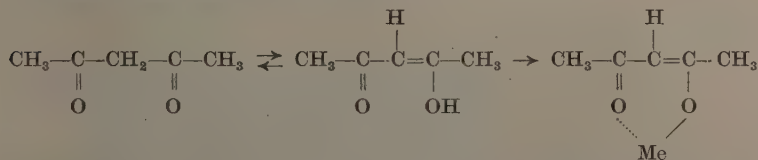
durch Komplexbildung. Sind diese Elemente in gleicher Menge wie das zu bestimmende Mg vorhanden, so fallen die Mg-Werte bis zu 25% zu niedrig aus.

Es ist nicht ratsam, die Entfernung der störenden Elemente durch Fällung derselben vorzunehmen. So geringfügige Magnesiummengen, wie sie colorimetrisch bestimmt werden sollen, werden nämlich zu leicht von den ausfallenden Niederschlägen zum Teil mitgerissen.*

Um Adsorption und Mitfällung auszuschließen, verzichten wir nunmehr grundsätzlich auf jede Anwendung von Fällungsreaktionen und ersetzen diese durch Trennungsmethoden, die auf der Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen beruhen. Es sind dies die Ausschüttelungsverfahren. Man macht bei diesen Methoden von der Eigenschaft der Metalle (bzw. nichtmetallischen Elemente) Gebrauch, in Form bestimmter anorganischer oder organischer Verbindungen (meist komplexer Natur) viel besser löslich zu sein in organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, als in Wasser oder wäßrigen Lösungen. Solche, seit langem bekannte Ausschüttelungsverfahren sind z. B. das Ausäthern von Eisen oder das Ausschütteln von Kobaltrhodanid mit Amylalkohol. Ein heute jedem Analytiker geläufiges derartiges Ausschüttelungsverfahren stellen die Dithizonmethoden von *Fischer* dar. Leider ist es nicht möglich, Dithizon für die Entfernung von größeren Mengen von Schwermetallen einzusetzen, da die Löslichkeit der Dithizonate hierfür nicht groß genug und der Preis des Dithizons zu hoch ist. Die meisten „Dithizonmetalle“ ließen sich aber z. B. als Pyridinrhodanverbindungen, als Komplexe des Isonitrosoacetophenons usw. durch Ausschüttelung entfernen. Eine solche interessante Ausschüttelungsreaktion, die die Dithizonmethoden vorteilhaft ergänzt, wurde von uns untersucht und für die Entfernung störender Elemente bei der colorimetrischen Magnesiumbestimmung angewendet.

Ausschüttelungsverfahren mit Acetylaceton.

Acetylaceton gibt bekanntlich mit einer Anzahl von Metallen Verbindungen etwa nach folgendem Schema:



* *Agostini und Baldazzi* (Ann. chim. appl. 26, 427 (1936) finden, daß ausfallendes Aluminiumhydroxyd das Mg bis zu 80% okkludieren kann. — Vgl. auch *Lassieur*, Ann. chim. anal. appl. 8, 97 (1926).

Wir haben nun gefunden, daß diese im Wasser schwer löslichen Metallverbindungen im Überschuß von Acetylaceton und in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Man hat daher die Möglichkeit, diese Metalle durch Umsetzung mit Acetylaceton und Ausschüttelung der gebildeten Komplexverbindungen aus ihrer wäßrigen Lösung zu entfernen.*

Schüttelt man z. B. eine verdünnte, schwach ammoniakalisch gemachte trübe Lösung von Aluminiumchlorid mit Acetylaceton im Überschuß, so klärt sich die wäßrige Phase und sie enthält nach Abtrennung des Acetylacetons im Scheidetrichter kein Al mehr, dieses befindet sich quantitativ in Acetylaceton als Aluminiumacetylacetonat gelöst.

Eine wäßrige Lösung eines Eisensalzes gibt, mit einer Lösung von Acetylaceton in Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt, eine rotorange gefärbte „Tetra“-Schicht, die wäßrige Schicht wird hierbei entfärbt. Nach einmaligem kurzem Schütteln erhält man in der wäßrigen Lösung nur mehr eine schwache Eisenrhodanidreaktion.

Außer Eisen und Aluminium lassen sich mit Acetylaceton noch Mangan, Titan, Kupfer, Vanadin (und Uran und noch einige andere seltenere Elemente) ausschütteln. Außer der Eisenverbindung sind auch die Acetylacetonate von Mn, Cu, V und U gefärbt und könnten gegebenenfalls zur colorimetrischen Bestimmung dieser Elemente verwendet werden, doch ist die Empfindlichkeit dieser Farbreaktionen nicht sehr groß.

Ausführung der Abtrennung der Schwermetalle.

Zur Abtrennung störender Metalle aus den zur Mg-Bestimmung hergestellten Lösungen werden diese mit Natriumbicarbonat alkalisiert und mit einer Lösung von Acetylaceton in Tetrachlorkohlenstoff, die schwerer als Wasser ist (z. B. ein Teil Acetylaceton + 4 Teile Tetra) in einem Schütteltrichter ausgeschüttelt. Wir geben dabei Trichtern mit zylindrischer Form den Vorzug, weil die sich abscheidenden Tröpfchen der Tetrphase in diesem nicht so leicht an der Wand hängen bleiben und sich rascher mit der Hauptmenge vereinigen. Mit einer oder zwei Ausschüttelungen ist die Hauptmenge der störenden Metalle entfernt. Man sorgt dafür, daß eine an der Phasengrenzfläche etwa auftretende Haut von festen Ausscheidungen beim Ablassen der Tetrphase stets bei der wäßrigen Phase verbleibt. Man schüttelt dann noch mit Tetra allein aus, wobei der Rest der Metall-Acetylacetonate entfernt wird, säuert schließlich schwach an (Vorsicht, CO_2 -Entwicklung) und extrahiert die Hauptmenge des als Enolform in wäßrige Lösung gegangenen Acetylacetons. Diese Entfernung des freien Acetylacetons ist nötig, da größere Mengen desselben die Mg-Colorimetrie stören. Schließlich kann man, um rasch

* Weitere in Gang befindliche Untersuchungen dienen der Feststellung, ob Homologe des Acetylacetons ähnliche verwertbare Reaktionen geben.

die letzten Reste von Acetylaceton zu entfernen, diese durch Zusatz von etwas Bromwasser unschädlich machen. (Das gesamte Acetylaceton durch Bromierung zu entfernen, unterläßt man besser, denn es entsteht bei der Reaktion ein Stoff mit deutlicher Tränengaswirkung.) Den Bromüberschuß bindet man z. B. mit Sulfit. Nach Entfernen des Acetylacetons wird in der üblichen Weise die colorimetrische Magnesiumbestimmung durchgeführt. Wir bevorzugen die Ausführungsform nach *Kreibich* und *Bäumler*.⁴⁵

Ausführung der photometrischen Mg-Bestimmung.

Reagenzien:

Titangelb (*Merck*) oder Oxydiamingelb (*I. G.*) in 0,05%iger wäßriger Lösung.

Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) p. a. *Merck*, 2%ige Lösung.

Stärke, löslich nach *Zulkowski*, *Merck*, 1%ige Lösung.

Natriumhydroxyd e natrio, *Merck*, 8%ige Lösung.

Die von den störenden Ionen befreite, schwach saure Magnesiumlösung wird in einen 50 ccm Meßkolben gebracht. Man versetzt sie nun mit 5 ccm Stärkelösung als Kolloidstabilisator, der das Ausfallen von Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxyd verhindert. Dann fügt man 2 ccm Calciumchloridlösung zu und, genau gemessen, 0,50 ccm Farbstofflösung. Nachdem man mit 4 ccm Natronlauge alkalisch gemacht hat, tritt die Magnesiumfärbung auf. Man füllt den Meßkolben bis zur Marke auf. Gleichzeitig hat man einen Blindversuch mit den gleichen Reagenzmengen angesetzt. Die entstandenen Färbungen sind durch mindestens einen Tag haltbar. Man füllt Probelösung und Blindversuch in die 5 ccm Küvetten des *Pulfrich*-Photometers oder in die 25 cm langen Mikroabsorptionsrohre und photometriert mit Filter S 53. Zur Eichung der Extinktionswerte stellt man sich eine Reihe von Magnesiumfärbungen bekannten Gehaltes her, natürlich unter Einhaltung genau der gleichen Reagenzmengen. Durch Wahl einer anderen Farbstoffmenge bei Eichung und Probenmessung läßt sich das Verfahren wie beschrieben anderen Magnesiumkonzentrationen anpassen.

Literatur.

¹ *Schlagdenhauffen*, Z. allg. österr. Apotheker-Vereins **16**, 384; Z. analyt. Chem. **18**, 97 (1879).

² *G. Denigès*, Compt. rend. **175**, 1206 (1922).

³ *W. J. Petraschenj*, Z. analyt. Chem. **71**, 297 (1927).

⁴ *H. D. Barnes*, J. South. African Chem. Inst. **11**, 67 (1928).

⁵ *S. Augusti*, Ann. Chim. appl. **23**, 348 (1933); **24**, 531 (1934).

⁶ *A. K. Babko*, Sawodskaja Lab. **4**, 518 (1935); Ref. Z. analyt. Chem. **108**, 49 (1937).

⁷ *A. Giacalone* und *R. Indovina*, Ann. Chim. appl. **26**, 499 (1936).

^{7a} *V. Lucas*, Rev. Assoc. brasil. Farmaceuticos **17**, 9 (1936).

- ⁸ R. N. Costeanu, Bodenkunde und Pflanzenern. **49**, 358 (1937); Bul. Fac. Stiinte Cernauti **11**, 132 (1938).
- ⁹ P. Remy-Genetté, Bull. Soc. chim. France (5) **5**, 666 (1938).
- ¹⁰ J. Formánek, Die qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper. Berlin 1905.
- ¹¹ F. L. Hahn, H. Wolf und G. Jaeger, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1394 (1924).
- ¹² E. Schürmann und Schob, Chemiker-Ztg. **49**, 625 (1925).
- ¹³ H. Eilers, Chem. Weekbl. **24**, 448 (1927).
- ¹⁴ F. L. Hahn, Mikrochemie Pregl-Festschrift S. 127 (1929).
- ¹⁵ E. Egriva, Z. analyt. Chem. **76**, 354 (1929).
- ¹⁶ R. Rissmann, Planta E. Z. f. wiss. Biol. **9**, 195 (1929).
- ¹⁷ I. M. Kolthoff, Mikrochemie Emich-Festschrift S. 180 (1930).
- ¹⁸ H. v. Euler, H. Hellström und D. Runehjelm, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **187**, 127 (1930).
- ¹⁹ L. Thiebaut, Chem. Age **28**, 411 (1933).
- ²⁰ J. Cervinka, Chem. Listy Vědu Průmysl **29**, 35 (1935).
- ²¹ A. Okač, Chem. Listy Vědu Průmysl **29**, 148 (1935).
- ²² J. V. Dubsky und E. Wagner, Mikrochemie **17**, 186 (1935).
- ²³ B. Broda, Wiadomosci farmac. **63**, 6, 15 (1936).
- ²⁴ E. Bräunig, Diss. Univ. München 1937. Zur Methodik der Magnesiumbestimmung und ihre Anwendung im Stoffwechselversuch und in der Lebensmittelchemie.
- ²⁵ H. Bräuniger, Diss. T. H. Dresden, 1938. Stufenphotometrische Bestimmungen von Mg im Blut.
- ²⁶ A. Thiel und E. van Hengel, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1157 (1938).
- ²⁷ A. Thiel, Absolutcolorimetrie 1941.
- ²⁸ A. Baumer, Zbl. inn. Med. **51**, 529 (1930).
- ²⁹ K. Suitsu und Okuma, J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. **29**, 132 (1926).
- ³⁰ L. W. Ruigh, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1456 (1929).
- ³¹ L. Leitmeier und F. Feigl, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr., Abt. B **40**, 325 (1930).
- ³² E. W. Engel, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1812 (1930).
- ³³ J. Stone, Science **72**, 322 (1930).
- ³⁴ J. V. Dubsky und A. Okač, Chem. Listy Vědu Průmysl **24**, 492 (1930).
- ³⁵ L. Newell, N. R. Pike und J. B. Ficklen, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 281 (1935).
- ³⁶⁻³⁸ F. P. Dwyer, Austral. chem. Ind. J. Proc. **5**, 32, 149, 197 (1938).
- ³⁹ L. M. Larsen, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **2**, 416 (1930).
- ⁴⁰ E. Egriva, Z. analyt. Chem. **108**, 34 (1937).
- ⁴¹ A. Geake, J. Textile Inst. **23**, 279 (1932).
- ⁴² C. F. Miller, Chemist-Analyst **21**, No. 5, 6 (1932).
- ⁴³ I. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **24**, 254 (1927).
- ⁴⁴ I. M. Kolthoff, Biochem. Z. **185**, 344 (1927).
- ⁴⁵ E. Kreibich und H. Bäumler, Aluminium **20**, 528 (1938).
- ⁴⁶ H. Ginsberg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 829 (1939).
- ⁴⁷ J. Bečka, Biochem. Z. **233**, 118 (1931).
- ⁴⁸ C. Urbach, Biochem. Z. **252**, 74 (1932).
- ⁴⁹ A. D. Hirschberger und E. R. Serles, J. biol. Chemistry **104**, 635 (1934).
- ⁵⁰ M. Sato und K. Murata, Bull. agric. chem. Soc. Japan **11**, 93 (1935).
- ⁵¹ R. Schmidt und G. Gad, Kl. Mitt. Mitglieder Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. **13**, 326 (1937).

Centre de Microchimie de l'Université de Bruxelles.

Une Microburette horizontale automatique perfectionnée.

Par

A. Lacourt, P. Stoffyn et A. M. Timmermans.

Avec 4 figures.

(Reçu le 20 juin 1947.)

La microburette automatique horizontale recommandée par *Benedetti-Pichler* et *Hybbinette*¹ se distingue de tous les instruments servant à la mesure de microquantités de liquide par le fait qu'elle n'utilise aucun moyen indirect d'évaluation du volume liquide expulsé et que l'expulsion et la rétention du liquide sont commandées par le jeu des forces capillaires et de tension superficielle (fig. 1a).

Un capillaire dont la pointe est émergée hors de l'eau par exemple peut tenir une colonne d'eau plus longue que si ce même capillaire est immergé par la pointe. La hauteur dans le premier cas est fonction de la tension superficielle créée à la pointe par l'apparition du ménisque et sa valeur peut être calculée:

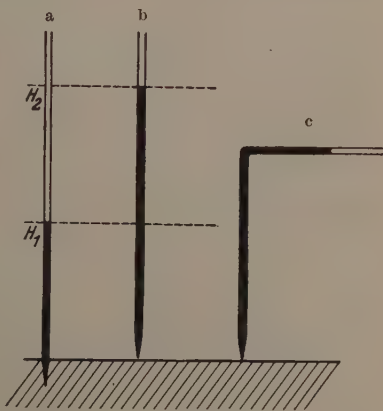


fig. 1.

$$\frac{2A}{R} = \frac{2 \cdot 76 \text{ (ergs/cm}^2\text{)}}{R \text{ (cm)}}$$

A l'équilibre,

$$\frac{2A}{R} = H \rho g.$$

¹ A. G. Hybbinette et A. A. Benedetti-Pichler, *Mikrochemie* XXX, 1942, 15.

Dès que disparaît ce ménisque (lorsque la pointe est immergée), seules les forces capillaires agissent pour maintenir dans le tube une colonne d'eau de hauteur $H^1 < H^2$ (fig. 1 b).

La hauteur $H^2 - H^1$ peut valoir plusieurs centimètres pour une pointe de 0,1 mm de diamètre, en retrécissant la pointe, cette différence de hauteur peut être rendue plus grande.

Dans le cas où l'eau occupe une hauteur H^2 dans le capillaire, elle tend à réduire celle-ci à la valeur H^1 chaque fois que la pointe est immergée et l'écoulement du liquide est ainsi déclenché.

L'idée ingénieuse de *Benedetti* de courber le capillaire à un niveau compris entre ceux des colonnes H^2 et H^1 a pour conséquence d'admettre dans la branche horizontale une colonne liquide pratiquement infinie, qui s'y tient en équilibre par le jeu des forces capillaires et de tension superficielle aussi longtemps que la pointe est émergée. L'émission du liquide commence dès que la pointe est immergée, elle cesse dès que le niveau atteint la hauteur H^1 (fig. 1 c).

Dans la pratique toutefois, la façon dont le capillaire débite n'est pas sans être cause de quelques difficultés. Il faut en réalité une pointe très fine pour que la tension superficielle fasse équilibre à la tendance d'écoulement du liquide intérieur. Dans ce cas l'expulsion du liquide et le remplissage de l'instrument capillaire nécessitent pression ou succion accessoire, ce qui dans le cas de solutions titrées peut agir sur leur concentration. Lorsque la pointe est plus large, de façon à répondre à l'immersion par émission de liquide, il est souvent nécessaire de modifier la position de la branche horizontale pour mettre fin à cette émission au moment de la rupture du contact de la pointe d'avec le liquide. Pour bien faire, ces instruments doivent être calibrés dans une position bien déterminée, toujours la même, reproduite au cours des dosages pour lesquels l'instrument doit servir. Il est certain qu'une fois la position de la branche horizontale modifiée, elle n'est retrouvée qu'avec approximation, ce qui ne reproduit les conditions du calibrage qu'avec un certain écart. Ceci peut avoir des conséquences au point de vue de l'erreur due au film, et par conséquent peut affecter la reproductibilité des mesures.

L'ajustement du diamètre de la pointe et de la hauteur du capillaire ainsi que la position de l'instrument pour qu'il fonctionne dans de bonnes conditions reproductibles demande assez de tâtonnements.

La petite différence entre la hauteur de la branche horizontale du capillaire et le niveau H^1 joue pour entraîner le liquide plus facilement que dans des conditions idéales et lui communiquer un volant d'énergie.

Ce volant d'énergie est perdu si l'on dispose entre la branche horizontale et le capillaire vertical un *siphon ascendant* (fig. 2).

Ce siphon doit bien être ascendant, car une expérience faite à l'aide d'un siphon descendant a montré que les difficultés de fonctionnement

sont au moins aussi grandes qu'en l'absence d'aucun siphon. Un siphon ascendant de 2 ou 3 centimètres est déjà très efficace pour régulariser le débit d'une burette capillaire de ce genre, et pour qu'il ne soit plus nécessaire de travailler avec pointe extrêmement fine. Le liquide est émis au premier contact et est débité de façon continue jusqu'à rupture

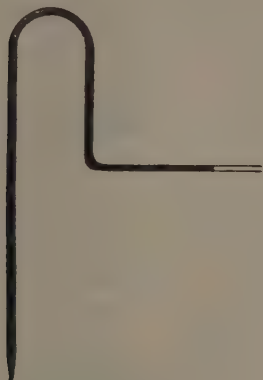


fig. 2.

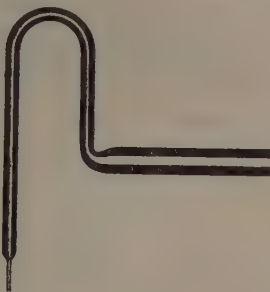


fig. 3.

du contact. L'expérience a été faite aussi avec des tubes de diamètre non capillaire et terminés par un tel «siphon frein» capillaire. Jusqu'à un diamètre intérieur de 3,5 mm l'instrument fonctionne et s'arrête régulièrement, en position fixe horizontale.

Ceci permet d'étendre le dispositif en question à la construction de microburettes d'un plus grand volume (5 et même 10 ml) (fig. 3).

Dans le cas d'instruments non capillaires, le ménisque s'étale assez fort dans le bas comme l'instrument fonctionne en position pratiquement horizontale. La tangente à la partie la plus concave du ménisque est prise comme niveau; cette tangente est d'ailleurs verticale et sa position par rapport aux graduations de l'échelle est facile à repérer (fig. 4).

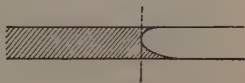


fig. 4.

La hauteur du siphon frein peut être augmentée, mais lorsqu'elle est plus grande que H^2 dans la capillaire terminal, son effet cesse d'améliorer le fonctionnement de l'appareil. Il est probable que le frottement du liquide contre les surfaces apporte une nouvelle perturbation aux équilibres liquides.

Pour nous rendre compte de la reproductibilité des prélèvements effectués par ces instruments, nous les avons employés pour l'acidimétrie et l'iodométrie.

Le nettoyage des instruments capillaires se fait toujours de la même façon: 1° à l'acide nitrique concentré, puis à l'eau (par succion) alternant avec un lavage à l'alcool pour terminer par l'eau.

Avant le calibrage, l'instrument est rincé cinq fois avec la solution titrée, trois fois seulement si l'instrument a été séché après rinçage à l'alcool.

Pour l'un de ces instruments le calibrage de 180 unités de l'échelle, effectué à l'aide de biiodate 0,1 n et de thiosulfate 0,01 n a donné comme valeur moyenne pour l'unité de l'échelle:

1,003—1,004—1,002—1,003—1,003—1,007—1,006—1,004—1,003—
—100,4—1,005—1,007—1,005 μ l.

La valeur de l'unité de l'échelle est approchée de ce fait à $\pm 0,0011 \mu$ l. Pour 50 unités de l'échelle, la valeur moyenne de l'unité a été de 1,012—1,010—1,012 μ l selon la région expérimentée.

La reproductibilité de ces mesures oscille entre $\pm 0,0002$ et $\pm 0,0003 \mu$ l l'écart à la valeur moyenne étant de $\pm 0,0001$ à $\pm 0,0002 \mu$ l.

Ce dispositif simple nous a permis de titrer 0,21 gamma d'iode à $\pm 0,02\%$ près en se servant de solutions 0,01 n.

Leur emploi pourrait se généraliser pour toute la titrimétrie d'après les résultats obtenus dans notre laboratoire en acidimétrie, en iodométrie et en bromométrie. Les écarts d'avec les résultats obtenus à l'aide d'instruments habituels ne dépassent pas 0,01%.

C'est là un moyen de parer à l'impossibilité de se procurer dans notre pays des instruments gradués pour la microtitrimétrie, et de poursuivre le travail microchimique.

Aus dem Mikrolaboratorium des I. Chemischen Laboratoriums der
Universität Wien.

Eine automatische mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen.

Von

Kurt Horeischy †, Ingeborg Dreher und Otto Hoffmann-Ostenhof.*)

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Juli 1947.)

Über eine Automatisierung der mikroanalytischen C-H-Bestimmung nach *Pregl* ist bereits mehrfach berichtet worden.¹ Wenn hier trotzdem eine weitere solche, am hiesigen Laboratorium entwickelte Methode beschrieben wird, so deshalb, weil unsere Anordnung verschiedene apparative Neuerungen aufweist und unserer Meinung nach in mancher Hinsicht eine Verbesserung älterer Methoden darstellt.

Unsere Bestrebungen gingen dahin, den Verbrennungsprozeß soweit zu automatisieren und zu standardisieren, daß sämtliche vorkommenden organischen Substanzen unter völlig gleichen Bedingungen verbrannt werden können. Diese Absicht zu verwirklichen ist uns weitgehend gelungen; der Analytiker braucht der Apparatur während des eigentlichen

* Der Initiator dieser Arbeit, Dr. *Kurt Horeischy*, von 1941 bis 1945 Leiter des Mikrolaboratoriums des I. Chemischen Laboratoriums der Universität Wien, ist am 5. April 1945 als Angehöriger der österreichischen Widerstandsbewegung bei dem Versuche, wissenschaftliche Geräte vor der Zerstörung zu bewahren, gefallen. Von ihm stammen der Plan der Arbeit, alle nötigen theoretischen Überlegungen und Berechnungen, die meisten apparativen Einzelheiten der Methode sowie zahlreiche Vorversuche. Die experimentelle Erprobung der Methode, sowie die endgültige Gestalt der Anordnung sind *I. Dreher* zu verdanken. Dr. *O. Hoffmann-Ostenhof* hat bei der Disposition und Durchführung der Abschlußarbeiten sowie bei der Abfassung der vorliegenden Mitteilung wesentliche Hilfe geleistet. — Weitere Mitteilungen über die von Dr. *Kurt Horeischy* durchgeführten oder angeregten Arbeiten werden folgen (vgl. die nächste Arbeit). *L. Ebert.*

¹ Vgl. z. B.: *H. Reihlen* und *E. Weinbrenner*, Chem. Fabrik 7, 63 (1934); *H. Reihlen*, Mikrochem. 23, 285 (1938); sowie *W. Zimmermann*, ibid. 31, 149 (1943).

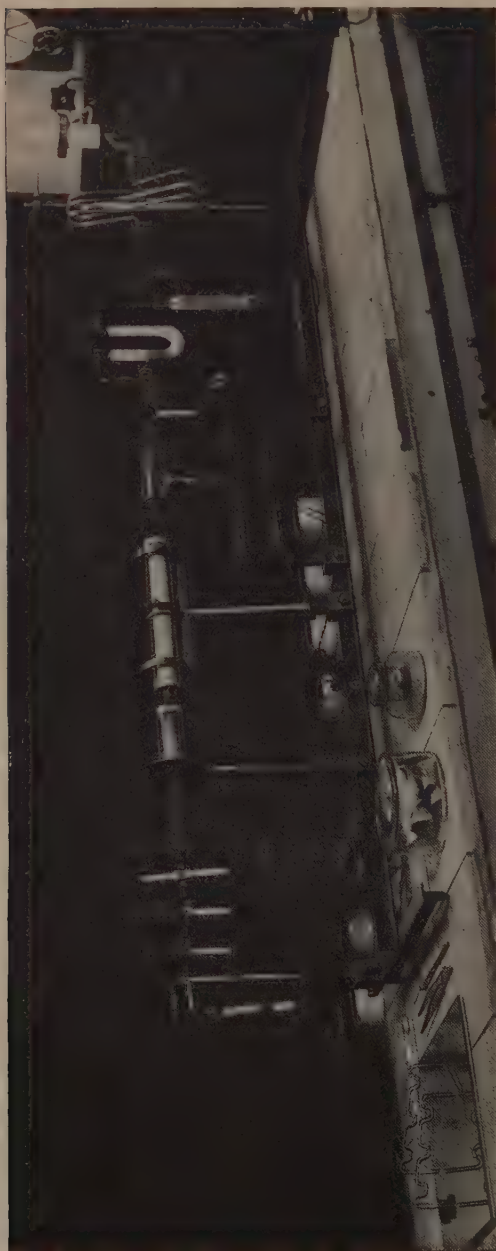


Abb. 1. Die Apparatur.

Verbrennungsprozesses kaum einen Blick zu widmen und kann daher, wenn er im Besitz einer zweiten Apparatur ist, bei geeigneter Zeiteinteilung gleichzeitig eine zweite Verbrennung durchführen.

Beschreibung der Apparatur.

Der Aufbau der Apparatur soll durch eine Photographie (Abb. 1) und durch weitere Abbildungen verdeutlicht werden. Wir beschränken uns im übrigen auf eine Beschreibung der wichtigsten Teile, wobei mit der Zuleitung des Sauerstoffs begonnen werden soll (vgl. Abb. 2).

Der Sauerstoff wird einem Gasometer entnommen und in üblicher Weise durch Glasröhren in die Apparatur eingeführt. Zur Gasreinigung sind ein elektrisch geheiztes Katalysatorröhrchen nach Böck und Beaucourt,² sowie ein mit Mg-perchlorat und Natronasbest gefüll-

² Mikrochem. 6, 133 (1928).

tes U-Rohr eingeschaltet. Zwischen diese beiden Geräte sind noch eine Glasspirale zur Erhöhung der Beweglichkeit des Zuleitungsteiles, sowie ein nach den Angaben von *Friedrich*³ gebauter Strömungsmesser eingebaut, der allerdings insoweit modifiziert ist, als er völlig aus Glas besteht. Sämtliche Geräte sind untereinander mit Normalschliffen (NS 000) verbunden; ebenso ist das Verbindungsrohrstück, durch welches der Sauerstoff in das Verbrennungsrohr geleitet wird, mit denselben Normalschliffen versehen. Diese Schliffe sind durchwegs mit *Krönigschem* Glaskitt gedichtet.

Das Verbrennungsrohr besteht aus Supremaxglas, die Sauerstoffzufuhr erfolgt von der Seite. Die Einführung der Analysensubstanz erfolgt durch eine mit einer Normalschliffkappe (NS 1) versehene Öffnung. Neuartig ist der verlängerte Schnabel am Ende des Rohres (Abb. 3). Die Rohrfüllung beginnt beim Langbrenner mit einem Platinkontakt aus gerolltem Drahtnetz oder aus Folie mit gerauhter Oberfläche. Es folgt ein kurzes Stück Platindrahtnetz mit aufelektrolysiertem Kupfer, das durch Glühen im Sauerstoffstrom zu Kupferoxyd aufoxydiert wurde. Die Kontakte füllen den Querschnitt des Verbrennungsrohres völlig aus. Gesamtlänge des Kontaktes etwa 15 cm. Daran schließt sich eine Schicht Silberwolle (2 cm) an, darauf folgt ein unge-

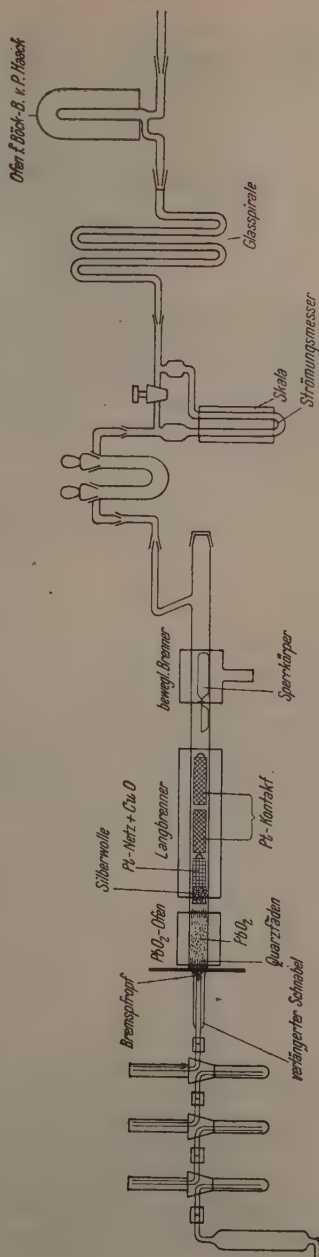


Abb. 2. Schematische Darstellung der Apparatur.

³ Mikrochem. 10, 329 (1932); vgl. dazu auch: *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Deuticke, Wien 1933.

heizter Abstand von 2 cm und schließlich 5 cm PbO_2 -Asbest (*Merck*) zwischen Quarzwolle fixiert. Beim Schnabel ist ein kleiner Bremspfropf, entsprechend der Beschreibung von *Friedrich* (l. c.) angebracht.

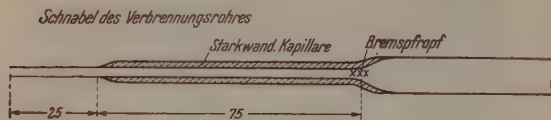


Abb. 3.

batterie angeschlossen sind. Außer der Heizung für das Katalysatorröhrchen zur Gasreinigung werden noch drei Öfen angewendet: ein kurzer, automatisch beweglicher Brenner, ein Langbrenner und ein kurzer Brenner zur Erhitzung des Bleidioxyds. Das Verbrennungsrohr mit den Brennern sowie die Einrichtung für die automatische Bewegung des

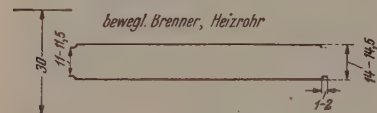


Abb. 4.

Länge nach zwei Streifen feuchte Asbestschnur gelegt und dann der Heizdraht (Cekas 11, Durchmesser 0,2 mm) mit einer Steigung von 1,5 mm auf das Glas gewickelt. Zur Isolation wird ein gleichlanges Glasrohr vom Durchmesser 30 mm, welches mittels Glimmerplatten und einem Messingring (vgl. Abb. 5) befestigt ist, über das eigentliche Heizrohr montiert. Ein Vorschaltwiderstand gestattet die Regulierung auf zwei verschiedene Temperaturen; bei Kühlstellung (mit Widerstand) ist die Temperatur etwa 580° , bei Heißstellung (ohne Widerstand) etwa 700° . Der bewegliche Brenner

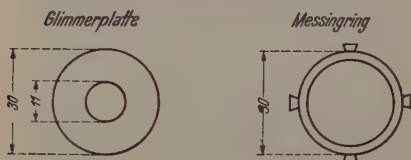


Abb. 5.

wird mit Hilfe eines Synchronmotors (AEG SSL 375) an einer Spindel gegen den Langbrenner hinbewegt. Der Brenner läuft auf einem Schlitten, der mit einem ausschaltbaren Zahn in die Spindel eingreift. Diese besteht aus einem Stahlkern vom Durchmesser 4,7 mm, worüber Messingdraht (Durchmesser 1,2 mm) mit

einer Steigung von 2,8 mm gewickelt ist (vgl. Abb. 6). Der Langbrenner entspricht weitestgehend dem üblichen Modell (Fa. *Paul Haack*, Wien). Nur wurde das Porzellanschutzhrohr gegen ein Glasrohr ausgetauscht und der Brenner seitlich durch Glimmerplatten isoliert, damit so ein Ausglühen bis dicht an den Langbrenner hin möglich ist. Die Temperatur des Langbrenners soll zwischen 650° und 700° liegen.

Der Ofen für die Bleidioxydfüllung, der unseres Wissens eine Neuerung darstellt, wurde hergestellt, indem auf ein Aluminiumrohr (Länge 70 mm,

Als Heizung dienen elektrische Öfen, die in unserem Laboratorium an die genügend konstante 110 Volt-Haus-

Der bewegliche Brenner wurde folgendermaßen hergestellt: Auf ein 70 mm langes Quarzrohr vom Durchmesser 14 mm (Abb. 4) wurden der Länge nach zwei Streifen feuchte Asbestschnur gelegt und dann der Heizdraht (Cekas 11, Durchmesser 0,2 mm) mit einer Steigung von 1,5 mm auf das Glas gewickelt. Zur Isolation wird ein gleichlanges Glasrohr vom Durchmesser 30 mm, welches mittels Glimmerplatten und einem Messingring (vgl. Abb. 5) befestigt ist, über das eigentliche Heizrohr montiert. Ein Vorschaltwiderstand gestattet die Regulierung auf zwei verschiedene Temperaturen; bei Kühlstellung (mit Widerstand) ist die Temperatur etwa 580° , bei Heißstellung (ohne Widerstand) etwa 700° . Der bewegliche Brenner wird mit Hilfe eines Synchronmotors (AEG SSL 375) an einer Spindel gegen den Langbrenner hinbewegt. Der Brenner läuft auf einem Schlitten, der mit einem ausschaltbaren Zahn in die Spindel eingreift. Diese besteht aus einem Stahlkern vom Durchmesser 4,7 mm, worüber Messingdraht (Durchmesser 1,2 mm) mit

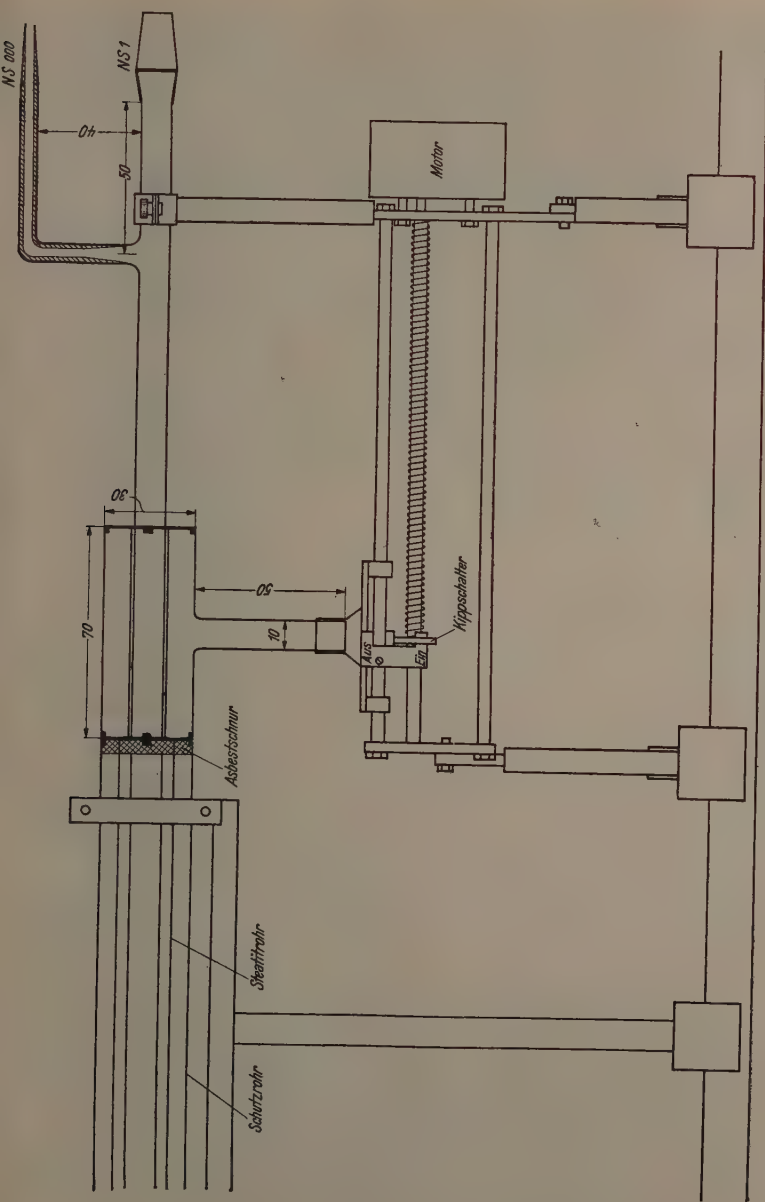


Abb. 6. Schematische Darstellung des Automaten.

Durchmesser 14 mm) Asbestpapier gelegt wurde und darüber der Heizdraht (Cekas 0, Durchmesser 0,1 mm, Steigung 1,8 mm) gewickelt wurde. Dieser Brenner ist durch zwei gläserne Schutzrohre isoliert, von denen das äußere den Durchmesser 30 mm hat. Die Rohre sind ähnlich wie beim beweglichen Brenner montiert, nur sind die Rohre seitlich mittels Asbest fixiert (Abb. 7). Die Temperatur dieses Ofens wird durch einen Eisen-Wasserstoff-Widerstand konstant auf 190° gehalten.

Durch eine derartige Konstanthaltung der Temperatur bei der Bleidioxidasbestfüllung ist es gelungen, sämtliche Schwierigkeiten, über die von verschiedenen Autoren bei Benützung dieser Füllung berichtet wurde,⁴ zu vermeiden.

Um die Wärmeübertragung vom Bleidioxidofofen auf den verlängerten Schnabel und die Absorptionsgefäße zu vermeiden, ist zur Abschirmung eine verchromte Messingplatte (Durchmesser 65 mm, Stärke 1,5 mm

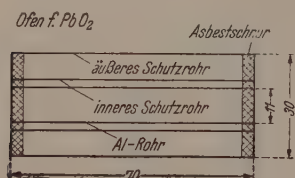


Abb. 7.

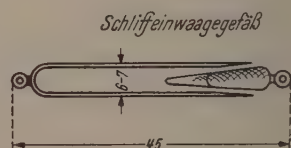


Abb. 8.

zentrale Bohrung 13 mm) vor Beginn des verlängerten Schnabels (etwa an der Stelle, wo im Innern des Rohres sich der Bremspfropf befindet) angebracht.

Die Öfen sind von der Heizwicklung mit Hilfe von verzwirbtem Reinnickeldraht, welcher mit Isolierperlen versehen ist, an die Klemme angeschlossen.

Es werden die Absorptionsgefäße nach *Abrahamczik*⁵ verwendet. Eine kleine Abänderung besteht darin, daß statt der Schliffkappe eine Platte aufgekittet ist. Die Füllung der Gefäße erfolgt ebenfalls entsprechend den Vorschriften von *Abrahamczik*; als Absorptionsmittel finden Magnesiumperchlorat und Natronasbest bzw. Anhydron und Ascarite Verwendung. Eine Füllung reicht für ungefähr 50 Analysen. Das Verschlussröhrchen wird mit Magnesiumperchlorat und Natronasbest gefüllt.

Die Verbindung der Absorptionsgefäße untereinander und mit der Apparatur und dem Verschlussröhrchen erfolgt durch präparierte Gummischlauchstücke von *P. Haack*. Die Verbindungsstücke werden leicht mit Glycerin befeuchtet. Bei Nichtgebrauch sollen sie im Exsikkator über Silicagel oder Magnesiumperchlorat aufbewahrt werden.

⁴ Vgl. z. B. *J. Lindner*, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Verlag Chemie, Berlin 1935.

⁵ Mikrochem. 22, 228 (1938).

Durchführung der Analyse.

Beim Beginn einer Analysenserie werden zuerst der Langbrenner, der Bleidioxydofen und das Katalysatorröhrchen nach *Böck und Beau-court* angeheizt, während bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 cm pro Minute einige Stunden, am besten über Nacht, Sauerstoff durchgeleitet wird. Ebenso wird verfahren, wenn man mit frisch gefüllten Gefäßen arbeitet. Diese Öfen bleiben während einer Analysenserie dauernd (Tag und Nacht) auf Temperatur. Die Eichung des Strömungsmessers erfolgt nach den Angaben von *Friedrich*.⁶ Während der Analysen wird auf eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 cm eingestellt.

Die Einwaage von festen Substanzen erfolgt im Platinschiffchen. Für flüchtige und hygroskopische Körper wird ein Schliffeinwaagegefäß (siehe Abb. 8) verwendet. Flüssigkeiten werden mittels Spatel oder kleiner Pipette in das Einwaagegefäß gebracht.

Nach Öffnung des Schnabels werden die gewogenen Absorptionsgefäße in folgender Reihenfolge angehängt und geöffnet: zuerst das H_2O -Absorptionsrohr, dann das CO_2 -Rohr und schließlich das Kontrollrohr.

Das Schiffchen oder Schliffgefäß mit der Substanz wird darauf eingeschoben und zwar so, daß es sich während der Verbrennung etwa 2 cm vor dem Langbrenner befindet. Bei Verwendung des Schiffchens wird hinter dieses ein Sperrkörper (siehe Abb. 2) eingebracht. Der bewegliche Brenner wird etwa 0,5 cm vor das Schiffchen oder Schliffgefäß gerückt, die Heizung dieses Brenners auf „kühl“ gestellt und die automatische Bewegungsvorrichtung (Synchronmotor) eingeschaltet. Nach 15 Minuten ist der bewegliche Brenner beim Langbrenner angelangt, womit das Ende der Spindel erreicht ist und die automatische Fortbewegung sich ausschaltet. In dieser Stellung wird auf „heiß“ geschaltet und das Schiffchen (oder Schliffgefäß) 5 Min. lang ausgeglüht. Man beobachtet dann den Wasserbeschlag im verlängerten Schnabel, schaltet nach dessen Verschwinden den beweglichen Brenner aus und leitet noch 10 Min. lang Sauerstoff durch die Apparatur. Im allgemeinen verschwindet der Beschlag während des Ausglühens des Schiffchens, so daß eine normale Verbrennung 30 Min. beansprucht. Bei wasserstoffreichen Substanzen muß manchmal etwas länger gewartet werden.

In seltenen Fällen wird nach dem Eintreffen des beweglichen Brenners beim Langbrenner noch Kohle im Schiffchen bemerkbar sein; wenn dies der Fall ist, muß mit der Umschaltung auf „heiß“ so lange gewartet werden, bis die Kohle völlig verschwunden ist. Man kann dann die zum Ausglühen nötige Zeit entsprechend kürzen.

Nach Beendigung des Nachspülens wird der Schnabel verschlossen, darauf werden die Absorptionsgefäße in der umgekehrten Reihenfolge

⁶ Mikrochem. 10, 329 (1932).

wie am Anfang geschlossen. Nach Abnahme werden die Ansatzröhren der Gefäße (nur außen!) zweimal mit einem Rehleder abgewischt, gelüftet, um den Überdruck abzulassen, darauf in die Waage gebracht, dort 15 Min. stehengelassen und schließlich gewogen.

Die Wägung erfolgt in unserem Laboratorium auf einer Mikrowaage der Firma *Starke & Kammerer* A. G., Wien, Selbstverständlich kann auch jede andere gute Mikrowaage verwendet werden.

In unserem Laboratorium steht eine Klimaanlage in Betrieb, die für weitgehende Staubbefreiheit der zugeführten Luft und sehr gute Temperaturkonstanz (optimal 23°) sorgt. Diese Anlage ist aber unseres Erachtens nicht wesentlich, da wir auch dann, wenn die Anlage aus zeitbedingten Gründen ausgefallen war, gute Testresultate erzielen konnten. In staubhaltiger Luft müssen die gesamten Absorptionsgefäße (nicht nur die Ansatzröhrchen) mit Rehleder abgewischt werden.

Die Reihenfolge der Wägungen ist die folgende: Zuerst wird das Kontrollrohr, dann das CO₂-Rohr, dann das H₂O-Rohr und schließlich wieder das Kontrollrohr gewogen. Die Berechnung der aus der Differenz der Kontrollrohrwägungen zu erstellenden Korrektur erfolgt nach *Friedrich*.⁷

In folgendem wird noch tabellarisch ein Arbeitsplan für die gleichzeitige Durchführung zweier Analysen gegeben.

Tabelle 1. Arbeitsplan für die Durchführung zweier Analysen zur gleichen Zeit.

Analyse I	Analyse II
Einwaage, Anhängen der gewogenen Gefäße, Einschieben der Substanz	—
Einschalten des automatisch sich fortbewegenden Brenners. Dieser erreicht nach 15 Min. den Langbrenner	Einwaage, Anhängen der gewogenen Gefäße, Einschieben der Substanz
5 Min. Ausglühen (auf „heiß“ gestellt)	Einschalten des automatisch sich fortbewegenden Brenners. Dieser erreicht nach 15 Min. den Langbrenner
10 Min. Nachspülen mit O ₂	5 Min. Ausglühen (auf „heiß“ gestellt)
Abnehmen, putzen (5 Min.)	10 Min. Nachspülen mit O ₂ , abnehmen, putzen (5 Min.)
15 Min. in der Waage stehenlassen	15 Min. in der Waage stehenlassen
Wägung	Wägung
—	—

⁷ Mikrochem. 19, 23 (1935).

Für eine derartige gleichzeitige Durchführung zweier Analysen beträgt die Gesamtdauer rund 100 Min.

Ergebnisse und Diskussion.

Die beschriebene Anordnung wurde mit organischen Substanzen verschiedener Gruppen ausgetestet, außerdem befand sie sich bereits einige Monate lang zur Durchführung der im hiesigen Institut anfallenden Analysen in Verwendung. Im folgenden geben wir einige typische Resultate von Testanalysen:

Tabelle 2. Testanalysen.

Substanz	Summenformel	Einwaage	% C ber.	% C gef.	% H ber.	% H gef.
Saccharose ...	$C_{12}H_{22}O_{11}$	2,494	42,1	42,15	6,47	6,51
4-Methoxytolu- chinon	$C_8H_8O_3$	2,669	63,16	63,19	5,26	5,06
trans-Äthyl- herniarinsäure	$C_{12}H_{14}O_4$	1,683	64,9	65,01	6,35	6,30
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	2,425	94,38	94,40	5,62	5,63
Azobenzol	$C_{12}H_{10}N_2$	2,654	79,1	79,08	5,53	5,46
iso-Octan	C_8H_{18}	1,779	84,21	84,40	15,79	15,74
Sulfanilsäure ...	$C_6H_8O_3NS$	2,616	41,65	41,71	4,08	3,92

Die meisten Testsubstanzen sind *pro analysi*-Präparate von *Merck*, das 4-Methoxy-toluchinon wurde von Erl. *G. Reitmaier* in unserem Laboratorium synthetisiert, während wir für die Beistellung der trans-Äthyl-herniarin-Säure Herrn Dr. *W. Gruber* zu Dank verpflichtet sind.

Wir sind uns völlig der Tatsache bewußt, daß der von uns beschrittene Weg, eine weitergehende Automatisierung der Mikro-C-H-Bestimmung zu erreichen, nur einer von mehreren möglichen ist. So erscheint es uns z. B. durchaus denkbar, daß eine ähnliche Automatisierung auch mit der klassischen *Preglschen* Kupferoxyd-Bleichromat-Rohrfüllung bewerkstelligt werden kann. Immerhin glauben wir, mit unserer Anordnung einige Fehlerquellen der üblichen Methoden ausgeschaltet zu haben. Es sei hier auf die Konstanthaltung der Heizung für das Bleidioxyd und auf die günstige Beobachtung des Wasserbeschlags im verlängerten Schnabel hingewiesen. Wir glauben auch, daß die Fortbewegung des einen Brenners durch einen Synchronmotor Vorteile gegenüber der ursprünglichen Anordnung von *Reihlen* aufweist. Im übrigen wissen wir, daß viele der durchgeführten Verbesserungen nicht ohne die Vorarbeiten früherer Bearbeiter des Problems möglich gewesen wären; bei unserer Apparatur sind die Bauprinzipien vieler Bestandteile aus Arbeiten von *Friedrich*, *Böck* und *Beaucourt*, *Reihlen* und *Abrahamczik* übernommen.

Die Firma *Paul Haack*, Wien XI, hat die technische Ausarbeitung dieser Methode in dankenswerter Weise unterstützt, sie ist auch bereit, Anfragen über die Liefermöglichkeit der beschriebenen Bestandteile entgegenzunehmen. Auch die Mechanikerwerkstätte unseres Laboratoriums (Herr Mechanikermeister *Scheifinger*) hat sich um das Zustandekommen dieser Arbeit verdient gemacht.

Wir wollen es zum Schluß nicht unterlassen, Herrn Prof. *L. Ebert* für seine Unterstützung und fördernde Kritik zu danken.

Zusammenfassung.

Es wird eine verbesserte Verbrennungsapparatur für die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes im mikrochemischen Laboratorium beschrieben. Die Handhabung der neuen Anordnung ist weitestmöglich automatisiert; alle Heizstellen werden elektrisch betrieben. Als Rohrfüllung werden ein Platinkontakt, Kupferoxyd, Silberwolle und Bleidioxyd verwendet. Der bewegliche Brenner wird durch einen Synchronmotor betrieben. Die Heizung des Bleidioxys wird durch einen Eisen-Wasserstoff-Widerstand und besonders gute Isolation konstant gehalten. Für die Absorptionsgefäße findet das Modell von *Abrahamczik* Verwendung.

Mit der beschriebenen Anordnung ist der Analytiker, wenn er über eine zweite Apparatur verfügt, imstande, zwei Analysen zur gleichen Zeit durchzuführen.

Aus dem Mikrolaboratorium des I. Chemischen Laboratoriums der
Universität Wien.

Mikromethode zur quantitativen Bestimmung organisch gebundenen Schwefels.

Von

K. Horeischy † und F. Bühler.*

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 8. Juli 1947.)

Einleitung.

Die Schwefelbestimmung nimmt in der neueren analytischen Literatur einen breiten Raum ein. Dabei hat sich die Anwendung von mikroanalytischen Methoden in Wissenschaft und Industrie relativ stärker eingebürgert, da sie ein rationelleres und mitunter auch genaueres Arbeiten als die „Makro“-Methoden gestatten. Eine Literaturübersicht über die neuen Methoden der Schwefelbestimmungen in organischen Substanzen soll bald an anderer Stelle erscheinen. Unsere Arbeit soll eine neue Mikro-S-Bestimmung beschreiben.

Prinzip der neuen Methode.

Bei unserer Methode erfolgt der Aufschluß der organischen Substanz im Mikrobombenrohr mit konz. Salpetersäure, die einige Tropfen konz. Salzsäure enthält; in einem elektrischen *Heizblock* werden anschließend, unter genau festgelegten Bedingungen, alle leichter flüchtigen Säuren, also die Halogenwasserstoffsäuren und die Salpetersäure, *abgeraucht*, während die zurückbleibende Schwefelsäure *acidimetrisch* erfaßt wird.

Aufschluß.

Wir benützen den Aufschluß nach *Carius*¹ mit Salpetersäure und etwas Salzsäure. Gegenüber der Verbrennung der Substanz im

* Auszug aus der Dissertation *F. Bühler*, Universität Wien, 1946. — Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Versuche wurden unter Anregung und Leitung von Dr. *Horeischy* von *F. Bühler* in den Jahren 1942/45, in denen er wegen Studiumverbotes in das Mikrolaboratorium des I. Chem. Universitätslaboratoriums als Volontär aufgenommen wurde, ausgeführt. *L. Ebert.*

Sauerstoffstrom oder der Hydrierung mit Wasserstoff ist diese Methode außerordentlich universal und zuverlässig; die energische Oxydation zerstört die verschiedensten Bindungen des Schwefels und erzwingt seine quantitative Überführung in das analytisch leicht bestimmbare SO_4 -Ion. Die Oxydation wird durch Salpetersäure p. a. ($d = 1,4$) und unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure p. a. durchgeführt. Bei sehr stabilen Substanzen verwenden wir rauchende Salpetersäure, doch erwies sich dies bis jetzt nur in ganz seltenen Fällen als notwendig. Der Salpetersäureaufschuß hat sich nach K. Horeischy² auch bei den Halogenbestimmungen gut bewährt.

Allerdings zeigten sich zwei Schwierigkeiten mit dem im Krieg erzeugten Jenaer Gerätéglass, das wir als Bombenröhrenmaterial verwendeten. Zunächst besaß dieses Kriegsglas nicht mehr die guten mechanischen Festigkeitseigenschaften wie das Vorkriegsglas, so daß wir durch Explosionen ziemlich viel Material verloren. Als zweite und sehr unangenehme Fehlerquelle stellte sich die chemische Verschlechterung der Glasqualität heraus; das Kriegsglas wurde merklich angegriffen, wenn eine konz. Säure darin gekocht oder erhitzt wurde. Dies konnten wir einerseits qualitativ nachweisen (merklicher Abdampfungsrückstand des Bombeninhaltes, Ätzringe im trockenen Bombenrohr in Höhe des Flüssigkeitsmeniskus); anderseits konnten wir die Alkaliabgabe durch acidimetrische Titration auch quantitativ bestimmen. Diese Alkalimenge erwies sich als ziemlich verschieden bei Parallelversuchen und abhängig von der angewandten Säuremenge und von der Vorgeschichte der Glasoberfläche. Die Alkaliabgaben lagen zwischen 0,1 bis 1 mg NaOH. Solche Mengen sind jedoch für eine quantitative Mikrobestimmung untragbar, da man sie nicht mehr durch einen Blindwert korrigieren kann. Auch nach tage- und wochenlangem Auskochen der Röhren mit konz. Schwefelsäure, die mit Natriumnitrat gesättigt war, gelang es nicht, eine weitere Alkaliabgabe zu verhindern. Ein hier noch vorhandenes Vorkriegsglas erwies eine wesentlich bessere Qualität, so daß man eventuell später an die Verwendung von Glasbombenrohren denken könnte.

Durch die erwähnten Schwierigkeiten wurden wir nun gezwungen, Quarzglas als Bombenröhrenmaterial zu benutzen. Von Nachteil ist die schwierigere Verarbeitbarkeit in der Gebläseflamme, die geringe mechanische Festigkeit und der hohe Preis. Man kann jedoch an Stelle des klaren Quarzglases auch durchscheinende Röhren oder sogar undurchsichtiges Quarzglas verwenden. Nicht zu empfehlen ist nach eigenen Versuchen der Ausweg, ein Quarzröhrchen mit eingeschliffenem Stoppel zusammen mit etwas Wasser in ein Jenaer Bombenrohr einzuschmelzen; dabei wurde in das Quarzröhrchen selbst die Substanz eingewogen und die notwendige Säuremenge gegeben (der äußere Wassermantel diente nur dazu, den Dampfdruck der Salpetersäure zu kompensieren, damit der Schliffstopfen nicht während des Aufschlusses herausgeschleudert wird). Oft hatte sich der Stoppel verklemmt, so daß wir von dieser Lösung wieder abkamen und seither immer Quarzbombenrohre benutzen.

Die nächste Operation, das *Überhebern* der aufgeschlossenen Lösung aus dem Bombenrohr in einen Abdampf- und Titrierbecher, bedarf keiner Erläuterung, dagegen das

Abrauchen der Salpetersäure.

Vor langer Zeit schon fand *Claesson*,³ daß die Salpetersäure aus einem Gemisch mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad ohne Verlust an Schwefelsäure quantitativ abgeraucht werden kann. Er verbrennt die organische Substanz in einem mit NO_2 -Dämpfen beladenen Sauerstoffstrom, wäscht die Verbrennungsgase in einer Wasservorlage und dampft die Absorptionsflüssigkeit auf dem Wasserbade ein, bis nur noch ein dünner Flüssigkeitsfilm vorhanden ist. Dann wird noch zwei- bis dreimal mit Salzsäure bis zum Verschwinden des Säuregeruchs abgeraucht, mit Wasser verdünnt und mit eingestellter Lauge titriert. *Claesson* beweist durch Abdampfversuche, daß kein Verlust an Schwefelsäure auftritt. Solche Versuche führten auch wir im Mikromaßstab durch — allerdings damals noch ohne Kenntnis von *Claessons* Arbeit — und wir können diese Ergebnisse, *jedoch nur beim Einhalten besonderer Versuchsbedingungen*, auch für den mikrochemischen Maßstab bestätigen. *Scholz*⁴ findet, ebenso wie *Weygand* und *Hennig*,⁵ eine merkliche Flüchtigkeit der Schwefelsäure bei 100°C , allerdings ohne Zusatz von Salzsäure.

Wir führten unsere Abdampfversuche so durch, daß wir $0,1 \text{ n } \text{H}_2\text{SO}_4$ in Mengen von 0,25 bis 2,0 ml in zylindrische Quarzbecher (Höhe 70 mm, Außendurchmesser 25 mm) einfüllten, dazu 0,5 ml konz. HNO_3 , 3 Tropfen konz. HCl gaben und mit CH_3OH (als Waschflüssigkeit verwenden wir beim Überhebern des Bombeninhaltes in die Becher Methylalkohol statt Wasser, da der Alkohol sich beim Abrauchen wegen seines hohen Dampfdrucks schneller verflüchtigt) zu 2 ml Volumen der Gesamtflüssigkeitsmenge auffüllten. In den ersten Versuchen verwendeten wir noch keinen Salzsäurezusatz und zu hohe Abdampftemperaturen im elektrischen Heizblock (100 bis 125°C), so daß Schwefelsäureverluste bis zu 7% auftraten. Bald erkannten wir, daß der Zusatz kleiner Mengen konz. HCl die Abdampfgeschwindigkeit beschleunigt und dadurch der Verlust an Schwefelsäure stark vermindert wird. Die Salzsäure setzen wir nun schon vor dem Zuschmelzen des Bombenrohres zu, da durch die Bildung von Königswasser der Aufschluß vorteilhaft beeinflusst wird. Den Einfluß der geringen Salzsäuremenge beim Abrauchen kann man vielleicht ihrer Wirkung als Katalysator bei der Zersetzung der Salpetersäure in leichtflüchtige Verbindungen zuschreiben, da auch andere Beispiele für diese Wirkung bekannt sind; so wirkt hochgereinigte Salpetersäure auf arsenige Säure nicht oxydierend. Erst bei Anwesenheit von Spuren HCl findet die stürmische Reaktion statt.⁶ Als Beispiel unserer Abdampfversuche bringen wir in Tabelle 1 einen Auszug aus unserem Protokoll.

Eine Temperatur, die wenig über der des Wasserbades liegt, hatte sich also aufs beste bewährt; bei zu tiefen Temperaturen wird die Abdampfzeit sehr erhöht, wodurch die Kontrolle eines eventuellen Schwefelsäureverlustes erschwert wird; merkliche Verluste treten anderseits schon auf, wenn man bei 110°C zu lange, etwa Stunden, erhitzt; sowohl *Temperatur* als auch *Heiz-*

dauer sind scharf einzuhalten. Die Versuche, durch Eindampfen im *Vakuum* zu niedrigeren Temperaturen übergehen zu können, verliefen nicht befriedigend, da die auf den Heizblock aufgeschliffene Vakuumglocke den apparativen Aufwand vermehrt und die Probe auf Salpetersäure erschwert. Außerdem treten Verluste durch das Verspritzen des Methylalkohols auf.

Tabelle 1. Abdampfversuche von HNO_3 - H_2SO_4 -Gemischen.

Vers. Nr.	Temp. °C	Zeit in Min.	Verbrauch an 0,01 n KOH in mm ³		Fehler
			gef.	ber.	
94	110	70	2481	2490	— 0,4%
105	114	80	2495	2490	+ 0,2%
107	104	75	2482	2490	— 0,3%
110	108	76	1001	1000	+ 0,1%
101	106	63	5006	5000	+ 0,1%
102	106	67	4994	5000	— 0,1%
108	107	108	10000	10000	0,0%
109	108	141	9995	10000	— 0,05%

Beim Abrauchen saugen wir noch durch einen Trichter oberhalb des Bechers die Säuredämpfe mittels einer Wasserstrahlpumpe ab, so daß wir den Heizblock nicht in einem Abzug aufstellen müssen. Dies macht die Verhältnisse sehr ähnlich wie bei einer *Retortendestillation*; *Berl* und *Samileben*⁷ haben in einer Arbeit über die Hochkonzentrierung der Salpetersäure die Konzentrationen des ternären Gemisches Wasser-Salpetersäure-Schwefelsäure bei dieser Destillationsart gemessen. Allerdings sind bei unserem Abrauchen außer diesen drei Komponenten noch Methylalkohol und Salzsäure vorhanden; außerdem treten bei unserer Methode nur Schwefelsäurekonzentrationen von ungefähr 0,1% (bezogen auf das Gewicht der gesamten abzudampfenden Lösung) auf, während die Messung von *Berl* und *Samileben* nur bis zu Konzentrationen von 2% herunterreichen. Trotzdem ist es bemerkenswert, daß auch bei den Destillationen von *Berl* und *Samileben* bei Temperaturen von 102 bis zu 150° C noch keine meßbaren Schwefelsäuremengen im Destillat nachzuweisen sind, sondern erst bei Temperaturen von 150 bis 169° C auftreten.

Verluste an Schwefelsäure entstehen praktisch nur durch Verspritzen aus dem siedenden Gemisch (hierfür ist die Becherhöhe wichtig!), während die dauernde Erneuerung des Partialdruckes der verdampften Schwefelsäure durch das Absaugen mit der Pumpe, bei unseren Versuchsbedingungen durch die kurze Dauer des Abrauchprozesses genügend klein gehalten wird.

Nach 40 bis 50 Minuten Abdampfzeit kann mit einem Lackmuspapier auf die Abwesenheit saurer Dämpfe geprüft werden; viel empfindlicher für Salpeter- oder Salzsäure ist die Geruchsprobe. Doch sollte man

diese wegen der großen Giftigkeit der flüchtigen Zersetzungsprodukte nur mit der notwendigen Vorsicht anwenden. Ist kein stechender Geruch mehr nachweisbar, so nimmt man den Becher aus dem Block heraus, spült die Wände mit einer Spritzflasche mit destilliertem Wasser ab und titriert die Schwefelsäurelösung mit 0,01 n Lauge.

Außer einem elektrischen Heizblock (Beschreibung siehe unten S. 235) sind bei dieser Methode nur Geräte notwendig, wie sie auch sonst im mikroanalytischen Laboratorium benötigt werden.

Für das *Titrieren* erwies sich als Indikator Bromkresolpurpur oder Phenolrot am geeignetsten; der Umschlag von Methylrot und noch mehr von Methylorange ist beim Titrieren mit 0,01 n-Lösungen ziemlich unscharf. Beim Kresolpurpur erfolgt der Umschlag von Gelb (sauer) über Farblos und Rosa nach Violett (alkalisch); der rosa Farbton wird zur Endpunktsbestimmung benützt. Kurz vor Schluß der Titration, noch im sauren Gebiet, muß noch kurz aufgekocht werden, um etwa vorhandenes Karbonat zu zerstören. Man wirft dazu ein kleines Siedestäbchen aus Quarz oder Jenaer Glas in den Becher, den man über einen Mikrobrenner hält, bis einige Male Aufwallen stattfindet. Dann wird zu Ende titriert.

Auch jodometrisch kann die Säure erfaßt werden.

Apparative Hilfsmittel und Neuerungen.

Der *Bombenofen* wird elektrisch geheizt und besteht aus 7 Eisenröhren mit einer Länge von 350 mm und einem inneren Durchmesser von 13 mm. Um dieses Röhrenbündel herum sind zwei Schichten Asbestpapier gelegt und darüber eine Wicklung aus „Cekas“-Band (Nickel-Chrom-Eisen-Legierung für Heizdrähte), die wiederum mit Asbestschnurpappe gut gegen außen isoliert ist. Die Enden der Windung werden mit einem Anschlußstecker verbunden und das ganze wird von einem Ofenrohr umschlossen. Der Ofen verbraucht ungefähr 150 Watt und wird mit einem kleinen Vorschaltwiderstand, der gleichzeitig als Kontrollämpchen dient, auf 320° C erhitzt.

Er wird durch eine *Schaltuhr* in der Nacht automatisch eingeschaltet und nach fünfständigem Betrieb am frühen Morgen wieder automatisch ausgeschaltet, so daß um 8 Uhr die Bombenrohre schon wieder abgekühlt herausgeholt werden können. Natürlich kann man die Aufschlußzeit mittels der elektrischen Schaltuhr beliebig variieren.

Der *elektrische Heizblock** — eine Spezialentwicklung des Trockenblocks der Halogenbestimmung nach K. Horeischy² — (Abb. 1) besteht am besten aus Aluminium; er hat drei Bohrungen (Innendurchmesser 25,5 mm) für die Titrierbecher und eine kleine Bohrung in der Mitte für das Thermometer (die verschiedenen Maße sind der Zeichnung in Abb. 1

* Zu beziehen bei Firma Paul Haack, Wien IX.

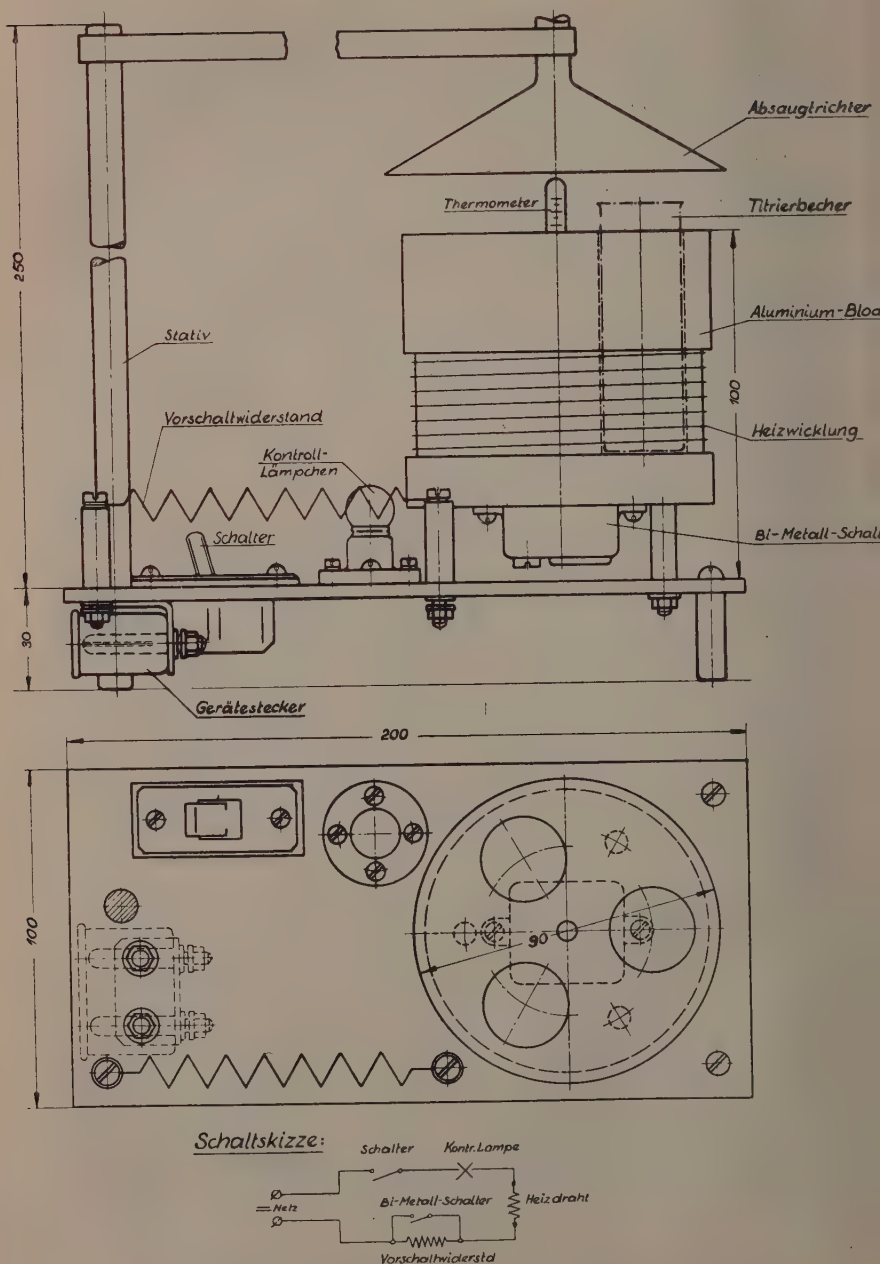


Abb. 1. Elektrischer Heizblock (Seitenansicht und Grundriß, Maßstab 1:2).

zu entnehmen, für deren Anfertigung wir unserem Freunde *Gustl Mayer* sehr dankbar sind). Die Einsparung um den unteren Teil des Blocks dient zur Aufnahme der Heizwicklung aus „Cekas“-Band, die auch wieder über Asbestpapier gelegt wird. Der Block nimmt im normalen Betrieb (für eine Temperatur von 110°C) 100 Watt auf; um ihn am Anfang schnell anheizen zu können, wurde die Wicklung für eine Leistungsaufnahme von 150 Watt berechnet. Wenn nun beim Anheizen die Betriebstemperatur von 110°C erreicht ist, so unterbricht ein *Bimetall-Schaltrelais* die direkte Stromzufuhr und die Spannung wird durch einen Vorschaltwiderstand, der dem Bimetallschalter parallel gelegt ist, entsprechend vermindert. Sollte die Temperatur durch Spannungsschwankungen im Lichtnetz oder durch äußere Kühlung mehrere Grade unter die erwünschte Betriebstemperatur sinken, so schließt der Bimetallschalter den Vorschaltwiderstand kurz und schaltet somit wieder den direkten Stromweg ein. Dadurch, daß nur ein zusätzlicher Widerstand aus- und eingeschaltet wird, erhalten wir einen ausgeglichenen Temperaturverlauf. Allerdings hat dieser Bimetallschalter ein relativ großes Schaltintervall von 10°C ; doch genügt diese Temperaturkonstanz für unsere Zwecke.

In die Bohrungen des Heizblocks können verschieden dicke Zylinder eingelegt werden, wodurch die Tiefe der Bohrungen entsprechend der Becherhöhe reguliert werden kann. Der Block kann auf einer Eternit- oder Kunststoffplatte befestigt sein; an dieser werden auch Vorschaltwiderstand, Schalter, Gerätestecker und Kontrollämpchen montiert. Das Kontrollämpchen zeigt durch seine Leuchtstärke an, ob der Block mit der vollen Spannung oder über den Vorschaltwiderstand betrieben wird.

Selbstverständlich können auch andere Geräte, wie z. B. das Modell von *Gorbach*,⁸ Verwendung finden, wenn sie Temperaturen von 110°C einzustellen gestatten. Unser Aluminiumblock, natürlich dann ohne Heizwicklung und elektrische Installation, kann z. B. auf die *Gorbachsche* Heizplatte ohne große Umformungen aufgesetzt werden. Dieser Gesichtspunkt wäre auch für die beabsichtigte Normung mikrochemischer Geräte von erheblichem Interesse.

Der *Heber* zum Überführen des Säuregemisches aus dem Bombenrohr in den Abdampf- und Titrierbecher, aus einer zweimal abgebogenen Kapillare von 1 mm lichter Weite, besitzt am einen Ende eine innere Erweiterung für die Bildung großer Tropfen, um dadurch Verspritzen und Verlust der Aufschlußlösung zu verhindern. An diesem Ende ist der Heber mittels eines Gummistoppels im Absaugtopf nach *Hecht*⁹ befestigt und ragt mit seinem Ende in den Quarzbecher hinein. Das andere längere Stück des Hebers steckt im Bombenrohr.

Der *Titrierbecher* — aus Quarzglas bestehend — hat einen Außendurchmesser von 25 mm und eine Höhe von 70 mm. Die Wandstärke

soll möglichst schwach, der Boden plangeschliffen sein, zugunsten einer möglichst guten Wärmeübertragung. Eben deswegen soll der Becher auch in die Blockbohrung möglichst knapp hineinpassen, ohne jedoch in heißem Zustand festzuklemmen.

Das Rohr des *Absaugtrichters* ist rechtwinkelig abgebogen und am Ende olivenförmig verjüngt, wo es mit einem kurzen Stückchen weiten Vakuumschlauchs mit der Pumpe verbunden ist. Die durch die Stickoxyde oxydativ zerstörten Gummireste werden in den Wasserablauf abgesaugt.

Um aus der Bürette (Inhalt 10 ml, Einteilung in 0,02 ml) möglichst kleine Mengen Titrierflüssigkeit entnehmen zu können, ließen wir die Ausflußspitze sehr fein zuschleifen, ohne jedoch die Länge oder das Lumen der Kapillare zu verändern, da sich sonst auch die Ausflußzeit der geeichten Bürette geändert hätte; nur ein dünner Grat blieb an der Mündung noch stehen. Die Außenfläche der Ausflußspitze wurde dann mit einem dünnen Überzug aus Hartparaffin versehen. So konnte das Hochkriechen der Flüssigkeit verhindert werden und nur ein kleiner Tropfen bleibt an der Öffnung hängen. Um die Spitze mit ihrem Überzug zu schonen, nimmt man den letzten Tropfen mit der Flüssigkeitsoberfläche des Titrierbechers ab. Man hat es auf diese Weise in der Hand, der Bürette Mengen bis zu 10 und 5 mm³ zu entnehmen. Um von der Tageslichtbeleuchtung unabhängig zu sein, wurde bei künstlicher Beleuchtung titriert (25 Watt-Krypton-Glühbirne).

Durchführung der Bestimmung.

Die Einwaage und der Mikrobombenaufschluß unterscheiden sich nur in wenigen Handgriffen von der bewährten *Preglschen* Methode^{10, 11}. Je nach dem Schwefelgehalt der Substanz werden 2 bis 8 mg in das Mikrobombenrohr aus Quarzglas eingewogen, und zwar mit dem Einwägeröhrchen nach *Lieb* und *Krainick*, das auch in der gewöhnlichen Analyse und bei präparativen Arbeiten wegen seiner Einfachheit stärkere Verwendung verdient. Dazu gibt man aus einer Schliffpipettenflasche 0,5 ml konz. — wenn es sehr stabile Substanzen sind, rote, rauchende — Salpetersäure p. a., sowie 2 bis 3 Tropfen konz. Salzsäure p. a. Bei leicht zersetzlichen Stoffen und Flüssigkeiten wägt man in ein kleines Quarzschälchen ein, das nach dem Einfüllen der Säuren in das Bombenrohr gegeben wird und auf der Säure schwimmt, so daß vor dem Zerschmelzen des Rohres noch keine Zersetzung eintreten kann. Im Falle leicht flüchtiger oder hygroskopischer Substanzen muß die Einwaage mittels „Schliff-Lieb-Krainick“ oder in ein Mikrowägegläschen aus Quarz bewerkstelligt werden.

Dann wird in der Sauerstoffgebläseflamme das Quarzrohr zugeschmolzen (Augenschutz!); nach dem Zerschmelzen wird die Spitze noch einmal bis zum Erweichen erhitzt, damit der innere „Spitzbogen“ durch

den Innendruck gerundet und so gegen Druckbeanspruchung widerstandsfähiger wird.

Nach dem nächtlichen Aufschluß im Bombenofen (siehe oben) wird unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen das abgekühlte Bombenrohr herausgenommen, das Kondensat in der Spitze des Aufschlußrohres vertrieben, wobei vorher zur Beschleunigung der Kondensation der untere Teil des Bombenrohres stark gekühlt wurde. Bei großem Druck im Rohr — angezeigt durch blaugrüne Farbe — soll der Inhalt mit Kohlensäureschnee oder flüssiger Luft eingefroren werden.²

Auch die übrige Öffnungsmethodik wurde gegen die sonst übliche etwas abgeändert. Durch Einpipettieren von Schwefelsäure haben wir ausdrücklich festgestellt, daß bei der von uns nachstehend beschriebenen Technik auf keinen Fall meßbare Schwefelsäuremengen verlorengehen (Einzelheiten in Diss. Bühler). Wir erweichen zuerst die Spitze und lassen den Überdruck abblasen. Durch das kleine Loch in der Spitze spült man nun die Wände mittels einer Mikrospritzflasche mit Methylalkohol p. a. ab, worauf unter Aufschäumen die in der Flüssigkeit gelösten Stickoxyde entweichen und die Aufschlußlösung farblos wird. Nun wird das Bombenrohr wieder zugeschmolzen und sodann öffnet man es nach *Röscheisen* und *Unterzaucher*¹⁰ mit einer Sauerstoffstichflamme auf einer Seite und schneidet mit der Stichflamme rund um das Bombenrohr herum eine Kappe ab. Das sonst gewohnte Absprengen ist bei Quarz wegen seines kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten unmöglich.

Nun wird mit dem oben beschriebenen Heber der Inhalt des Aufschlußrohres unter schwachem Vakuum in den Becher übergesaugt und mit Methylalkohol viermal nachgespült; das Spülvolumen soll aber 2 ml keinesfalls überschreiten. Das Vakuum wird mit einem Feineinstellhahn auf der Absaugvorrichtung von *Hecht* eingestellt, um ein Verspritzen zu verhindern. Wenn drei Quarztitrierbecher beschickt sind, können sie zusammen zum Abdampfen in den Block gesetzt werden. Zu Beginn des Absaugens soll die Blocktemperatur 105 bis 110° C betragen. Nach 35 Minuten prüft man im Dampf zum ersten Mal auf Salpeter- und Salzsäure; fällt dies noch positiv aus, so wiederholt man es in Abständen von 5 Minuten. Dazu benützt man ein Uhrglas, worauf man sowohl auf der Unter- wie Oberseite blaue Lackmusstreifen mit Wasser kreuzweise aufgeklebt hat. Wird kein Säuregeruch mehr wahrgenommen, so werden die Becher mit einer Pinzette herausgenommen, die Wände mit wenig Wasser abgespült und die Lösungen nach Indikatorzusatz titriert (siehe oben).

Während der 40 bis 50 Minuten, welche eine zweite Partie von drei Bechern zum Abdampfen benötigt, kann die erste Partie titriert und eine dritte Serie zum Abrauchen fertiggemacht werden. Bei dieser Zeitein-

teilung kann man 12 Bestimmungen in 8 Stunden, aber mindestens 15 bis 18 Bestimmungen in 9 Stunden ausführen.

Tabelle 2. Beleganalysen.

1 An. Nr.	2 Substanz	3	4a	4b	5a	5b	6a	6b
		E.	Titrl. Vol. in mm ³		Fehler		S-Gehalt %	
		in mg	gef.	ber.	abs. mm ³	rel. %	ber.	gef. u. korr.
B 255	Allylthioharnstoff .	4,224	7230	7270	— 40	— 0,14	27,58	27,57
B 256	Allylthioharnstoff .	3,167	5415	5450	— 35	— 0,19	27,58	27,58
B 824	Allylthioharnstoff .	2,475	4240	4255	— 15	— 0,08	27,58	27,69
B 264	Sulfanilsäure	6,796	7795	7840	— 45	— 0,12	18,50	18,47
B 290	Sulfanilsäure	4,230	4860	4880	— 20	— 0,08	18,50	18,55
B 291	Sulfanilsäure	4,806	5495	5545	— 50	— 0,17	18,50	18,45
B 265	Thionalid	3,677	3315	3355	— 40	— 0,18	14,63	14,60
B 266	Thionalid	3,668	3300	3350	— 50	— 0,21	14,63	14,57
B 228	Pyrolidin-phenyl- thioharnstoff . . .	4,523	4340	4380	— 40	— 0,15	15,53	15,51
B 246	Pyrolidin-phenyl- thioharnstoff . . .	4,714	4535	4565	— 30	— 0,11	15,53	15,54
B 247	Pyrolidinphenyl- thioharnstoff . . .	3,700	3570	3585	— 15	— 0,06	15,53	15,62
B 299	Benzylthiuronium- salz	8,013	8385	8425	— 40	— 0,10	16,85	16,84
B 807	Benzylthiuronium- salz	3,770	3900	3960	— 60	— 0,25	16,85	16,73
B 261	Diphenylcarbazon	8,931	10	0	+ 10	—	0,0	—

Erläuterungen zu Tabelle 2: Beleganalysen.

Spalte 1 enthält: Analysennummer des Laboratoriumsjournals.

„ 2 „ Bezeichnung der Substanz.

„ 3 „ Einwaage.

„ 4 „ Volumen an verbrauchter 0,01 n KOH:

a) gefundene Werte,

b) für theoretischen Gehalt berechnet.

„ 5 „ Titrationsdefizit:

a) absolut in mm³ 0,01 n KOH,

b) in Prozent des S-Gehaltes.

„ 6 „ S-Gehalt der Substanz:

a) berechnet,

b) gefundener Wert und korrigiert mit + 35 mm³ 0,01 n KOH.

Fehlerbetrachtung und Wertung der Methode.

Aus den Beleganalysen sieht man, daß wir bei jeder Analyse mit einem systematischen Fehler, nämlich einem Defizit zwischen 15 und

50 mm³ 0,01 n KOH, rechnen können, was 7 bis 15 γ H₂SO₄ entspricht. Führen wir nun für diesen systematischen, im Mittel konstanten Schwefelsäureverlust einen Korrekturwert von + 35 mm³ 0,01 n KOH ein, der dem Titriervolumen zugezählt wird, so weichen die Analysen nur noch bis zu 0,1% vom theoretischen Schwefelgehalt ab (Substanzen mit 15 bis 30% S). Da der systematische Schwefelsäureverlust von der Gesamtmenge der Säure unabhängig ist (vielleicht rührt er von geringen alkalischen Verunreinigungen des Quarzbombenrohres her, da wir bei den Abdampfversuchen niemals so große Fehler beobachteten), so erscheint es vorteilhaft, durch eine große Einwaage den relativen Verlust klein zu machen. Bei großem Titriervolumen braucht dann überhaupt kein Korrekturwert benützt zu werden. Die anderen Fehler, wie Wäge- und Titrierfehler sind dagegen zu vernachlässigen. Wie die Methode auf schwefelfreie Substanzen anspricht, zeigt die Analyse B 261 (Diphenylcarbazon) mit dem Verbrauch von 10 mm³ 0,01 n Lauge; dieser liegt in der Ablesefehlergrenze der Bürette, denn praktisch erfolgte der Umschlag sofort beim ersten Tropfen.

Der Wert der Methode liegt in der einfachen Ausführung, kombiniert mit hoher Genauigkeit. Auch ungeschultes Personal wird innerhalb kurzer Zeit mit der Methode vertraut. Ein weiterer Vorteil ist der geringe Zeitbedarf; dadurch, daß man 12 bis 18 Analysen im Tage durchführen kann, ist diese Methode mit den Serienstickstoffanalysen nach *Kjeldahl* zu vergleichen. Die Nachteile der Methode sind — außer der zeitbedingten Schwierigkeit der Beschaffung von Heizblöcken und Quarzmaterial —:

1. Metallkationen in der Aufschlußlösung stören die Bestimmung; sie binden die freie Säure zu Bisulfaten und Sulfaten, was zu tiefe S-Werte ergibt.

2. Andere Säuren, die ähnlich schwerflüchtig sind wie die Schwefelsäure und die durch den Aufschluß nicht zerstört werden, täuschen einen höheren Schwefelgehalt vor. Hierzu ist vor allem die bei biologischem Material oft auftretende Phosphorsäure zu rechnen. Man müßte die Phosphorsäure durch eine gesonderte Phosphorbestimmung, die oft sowieso notwendig sein wird, feststellen und an der Gesamtsäuremenge die nötige Korrektur anbringen. Man könnte auch zuerst die Summe der ersten und zweiten Stufe der Schwefelsäure zusammen mit der ersten Stufe der Phosphorsäure mit einem Indikator, der noch im saueren Gebiet umschlägt, bestimmen; mit einem zweiten Indikator, der bei pH 8 bis 9 sein Umschlagsbereich hat, könnte man dann die zweite Stufe der Phosphorsäure titrieren.

Ausblick auf die weitere Entwicklung.

Liegt ein Interesse vor, unsere Methode im *Halbmikromaßstab* anzuwenden, so würde dies nur bedingen, daß man wegen der größeren Ein-

waagen weitere Bombenrohre und einen entsprechend dimensionierten Bombenofen zu benutzen hätte.

Titrierbecher und Heizblock müßten keine Änderung erfahren, da nicht mit einem wesentlich vergrößerten Säurevolumen zu rechnen ist; nur die Titrierlösungen müßten konzentrierter sein. Durch diese Modifizierung würde die Methode sicher noch eine weit stärkere Verbreitung erfahren.

Zur Vermeidung des größten Nachteils unserer Methode: Ausschluß von anorganischen und metallhaltigen organischen Substanzen — haben wir versucht, die störenden Ionen auf einem prinzipiell anderen Weg zu beseitigen. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen, können aber vorderhand wegen zeitbedingter Schwierigkeiten nicht weitergeführt werden. Wir haben versucht, diese Ionen durch Austauscher zu entfernen, was für ähnliche Zwecke schon mehrfach geschehen ist.^{12, 13, 14, 15}

Auf Grund der günstigen Ergebnisse *Wiesenbergers*¹⁵ beabsichtigten auch wir zur Entfernung der Kationen in Natriumsulfatlösungen „Wofatit K“ zu verwenden, konnten aber statt dessen nur einen angeblich verbesserten Ersatz „Wofatit Ks“ bekommen, mit dem wir über 90%igen Austausch nicht hinauskamen. Ein Austauschverfahren hätte für unsere Methode auch deshalb einen evidenten Vorteil, da wir dann ohne Rücksicht auf wechselnde Qualität Jenaer Glasbombenrohre verwenden könnten; die freigesetzten Alkaliionen würden ja quantitativ durch Wasserstoffionen ersetzt werden.

Ein solches Verfahren würde es auch entbehrlich machen, nach anderen resistenten Materialien für die Aufschlußrohre zu suchen; etwa nach dem Vorbild von *Elek* und *Hill*¹⁶, welche die in U. S. A. gebräuchliche „Parrbombe“ für ihren Mikroschwefelaufschluß mit Natriumperoxyd benützen.

Wir hoffen in Kürze über Maßnahmen zu berichten, wie man den Engpaß der gegenwärtigen Quarzknappheit umgehen kann.

Herrn Prof. *Ebert* sind wir zu großem Dank verpflichtet für das Interesse und die Unterstützung, die er unseren Arbeiten zuwandte. Außerdem haben wir ihm und Herrn Prof. *O. Brunner* für Anregungen und Diskussionen sehr zu danken.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Mikroschwefelbestimmung beschrieben, die sich durch Einfachheit, rationelles Arbeiten, geringen Zeitbedarf und hohe Genauigkeit auszeichnet.

Die organische Substanz wird nach *Carius* mit HNO_3 und HCl im Quarzbombenrohr aufgeschlossen. Die dabei entstehende Schwefelsäure wird in einem Quarztitrierbecher mittels eines elektrischen Heizblockes bei 105 bis 110° C von den leichter flüchtigen Säuren (HNO_3 und HCl) quantitativ befreit und durch Titration acidimetrisch bestimmt.

Mit einem Korrekturwert von $+ 35 \text{ mm}^3$ 0,01 n KOH bleibt man bei den Analysenfehlern innerhalb $\pm 0,1\%$; der Zeitbedarf ist für 12 bis 18 Analysen 9 Stunden.

Die Modifizierung für den Halbmikromaßstab ist sehr einfach.

Literatur.

- ¹ *Carius*, Liebigs Ann. Chem. **116**, 1 (1860); *Angeli*, Gazz. chim. ital. **21** III, 163 (1891).
- ² *K. Horeischy*, wird demnächst veröffentlicht.
- ³ *Claesson*, Z. analyt. Chem. **22**, 177 (1883).
- ⁴ *Scholz*, Z. analyt. Chem. **127**, 11 (1944).
- ⁵ *Weygand* und *Hennig*, Chem. Fabrik **9**, 9 (1936).
- ⁶ Nach mündlicher Mitteilung von Herrn Prof. *A. Klemenc*.
- ⁷ *Berl* und *Samleben*, Z. angew. Chem. **35**, 201 (1922).
- ⁸ *Gorbach*, Mikrochem. **32**, 116 (1944).
- ⁹ *Hecht* und *Reich-Rohrwig*, Mikrochem. **12**, 289 (1933).
- ¹⁰ *Pregl-Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 5. Aufl., Springer-Verlag, Wien 1947.
- ¹¹ *Friedrich*, Praxis der organischen Mikroanalyse. Verlag Deuticke, Wien 1933.
- ¹² *Folin* und *Bell*, J. biol. Chemistry **29**, 329 (1917).
- ¹³ *Abrahamczik* und *Blümel*, Mikrochim. Acta **1**, 354 (1937).
- ¹⁴ *Samuelson*, Z. analyt. Chem. **116**, 328 (1939).
- ¹⁵ *Wiesenberger*, Mikrochem. **30**, 176 (1942).
- ¹⁶ *Elek* und *Hill*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3479 (1933).

Zur isomorphen Vertretbarkeit von Cl—Br bei Pikrylchlorid : Pikrylbromid.

Von

A. Kofler, Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 9. Juli 1947.)

Während die Vertretung von Cl durch Br bei einer großen Zahl organischer Verbindungen nur zu geringen morphotropen¹ Änderungen im Kristallgitter führt, so daß lückenlose Mischbarkeit erfolgen kann, ist in einer anderen Reihe von Fällen ein geringer oder gar kein kristallstruktureller Verwandtschaftsgrad der betreffenden Substituierten mit nur beschränkter Mischbarkeit nachgewiesen worden.

Die bisher zur Beurteilung kristallchemischer Verwandtschaftsbeziehungen durchgeführten strukturellen Untersuchungen beschränkten sich fast ausnahmslos auf die stabilen Modifikationen der betreffenden Stoffe. Da aber die stabilen Formen mehrerer Derivate nicht immer diejenigen Modifikationen darstellen, deren Kristallstruktur den größten Verwandtschaftsgrad mit der des Mutterkörpers bewahrt hat,¹ konnten bei dieser einseitigen Untersuchungsweise die vorliegenden Verwandtschaftsbeziehungen nicht immer richtig erkannt werden. Erst durch das Heranziehen von Mikromethoden^{2,3} unter Berücksichtigung der Polymorphieverhältnisse gelang es, einen besseren Einblick und damit eine klarere Vorstellung über das kristallchemische Verhalten einzelner organischer Stoffgruppen zu erhalten.

Die mikro-thermoanalytischen Untersuchungen ergaben, daß bei der Vertretung von Cl durch Br alle Fälle von *Isodimorphie*¹, gleichlaufende sowie gekreuzte,³ vorkommen können.

Bei dem Stoffpaar *Pikrylchlorid*: *Pikrylbromid* wurden von Hertel und Römer⁴ gelegentlich röntgenographischer Strukturanalysen an Trinitrobenzolderivaten festgestellt, daß *keine Analogie* der Kristallgitter beider Stoffe erkennbar ist. Mittels der mikro-thermoanalytischen Untersuchung wurde festgestellt, daß *gekreuzte Isodimorphie* mit resultierendem Typus V *Roozeboom* vorliegt.

Bei Pikrylchlorid konnten von Kofler und Brandstätter⁵ fünf Modifikationen mit den Schmelzpunkten I 83°, II 61°, III ~60°, IV 60°, V 58°

nachgewiesen werden. Außerdem wurde bei der jetzigen Untersuchung noch eine sehr instabile VI. Modifikation gefunden, die wahrscheinlich bei 56° schmilzt.

Bei spontaner Kristallisation der Schmelze im unterkühlten Zustand können alle Formen außer IV nebeneinander entstehen. Die Modifikationen III, IV, V und VI stehen kristallstrukturell der stabilen Form nahe, da sie große Neigung zu stabiler Keimbildung besitzen, die der Form II fehlt. Die Stabilitätsverhältnisse der instabilen Modifikationen lassen sich ohne weiteres aus den Umwandlungerscheinungen erkennen, da die instabileren Formen stets mit mehr oder weniger großer Geschwindigkeit in die jeweils beständigere übergehen. Für die Schmelzpunktbestimmung der instabilen Formen muß man sich einiger Kunstgriffe bedienen.^{6,3}

Die einzelnen Modifikationen lassen sich morphologisch gut differenzieren.⁵ Modifikation I des Pikrylchlorids kristallisiert in derben, zugespitzten Stengeln, die alle anderen Formen rasch umwandeln. Modifikation II bildet breitstrahlige Aggregate mit lebhaften Interferenzfarben. III ist I außerordentlich ähnlich, wird aber sofort durch die zahlreichen, bald entstehenden Herde von I kenntlich. V besteht aus hexagonalen dunkelgrauen Blättchen (senkrecht zur c-Achse) oder prismatischen Kristallen mit höheren Interferenzfarben (parallel zur c-Achse); diese Form geht regelmäßig beim Erwärmen in der Nähe des Schmelzpunktes oder während des Schmelzens in gestreckt sechseckige Kristalle von IV über, wobei eine orientierte Lage bezüglich V zu erkennen ist. Modifikation VI bildet feinstrahlige Sphärolithe, die regelmäßig aus Kristallen von V entspringen und sich bezüglich Umwandlung ganz gleich wie letztere verhalten, so daß sie, da sie sich nicht direkt in V umwandelt, sondern wie diese in IV übergeht und außerdem kaum ohne Umwandlung zum Schmelzen gebracht werden kann, von V nicht zu unterscheiden ist. Erst in Mischung mit Pikrylbromid tritt eine Stabilisierung ein, so daß die sphärolithische Form als eigene kristallisierte Phase erkannt werden konnte. V und VI sind wie III durch hohe Neigung zur Keimbildung der stabilen Form ausgezeichnet.

Bei Pikrylbromid wurden von *Hertel* und *Römer*⁴ an Kristallisaten aus Lösungen in Alkohol + Benzol zwei Modifikationen gefunden, von denen auf Grund röntgenographischer Untersuchungen eine als hexagonal, die zweite als triklin erkannt wurde. Die beiden Autoren stellten dabei deutliche Verwandtschaftsbeziehungen beider Modifikationen fest, die darin bestehen, daß die Anordnung der Kristallbausteine (jeder aus je 3 Molekülen bestehend) in der Ebene der c-Achse beider Formen analog ist, die Aneinanderlagerung senkrecht dazu aber nach zwei verschiedenen Prinzipien erfolgen kann. Über die Stabilitätsverhältnisse wurden von *Hertel* und *Römer* keine Angaben gemacht und der Schmelzpunkt ohne Bezugnahme auf eine bestimmte Modifikation mit 123° angegeben.

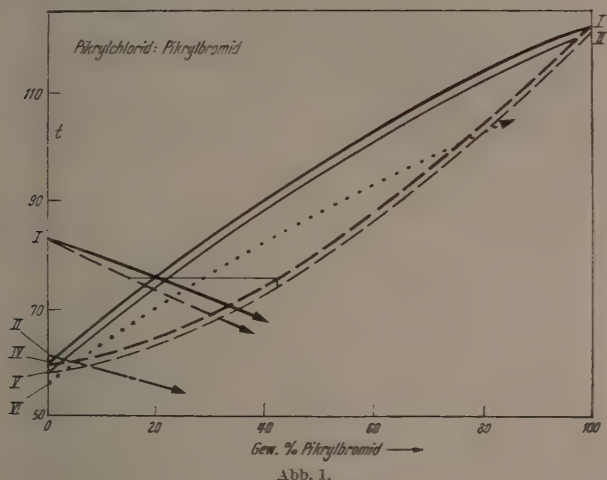
Die mikroskopische Untersuchung an Kristallisaten aus der Schmelze konnte das Auftreten zweier Modifikationen der Bromverbindung bestätigen. Aus der Schmelze entstehen beim spontanen Erstarren im

unterkühlten Zustand zahlreiche sechseckige, zwischen gekreuzten Nikols dunkelgrau erscheinende Täfelchen, daneben prismatische Kristalle mit höheren Interferenzfarben. Es handelt sich dabei um die hexagonale Form, die teilweise senkrecht zur *c*-Achse in sechseckigen Täfelchen, teilweise parallel zur *c*-Achse in Prismen ausgebildet wird. Beim Erwärmen am Heitzisch bleiben die Kristalle bis kurz vor dem Schmelzen, und zwar bis fast 120° unverändert; bei dieser Temperatur treten aber neue Keime von meist ebenfalls sechseckig begrenzten Täfelchen mit hellgrauer Interferenzfarbe auf, die rasch das ursprüngliche Kristallinat umwandeln. Die neuen Kristalle sind nunmehr optisch zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel und negativem Charakter der Doppelbrechung und haben scheinbar rhombische Symmetrie; sie wurden von *Jackson* und *Earle*⁷ auch als „rhombic plates“ beschrieben. Nach den röntgenographischen Untersuchungen von *Hertel* und *Römer*⁴ besitzen die Kristalle jedoch triklinen Symmetrieverhältnisse. Am Heitzisch erweist sich hier die höher symmetrische hexagonale Form als instabil mit einem Schmelzpunkt von 121° , während die triklone stabile Form bei 123° schmilzt.

Diese beiden Formen des Pikrylbromids sind vollkommen analog den beiden instabilen Formen IV und V des Pikrylchlorids. Auch hier bildet sich aus der Schmelze zunächst spontan die hexagonale Modifikation in dunklen sechseckigen Täfelchen, die knapp vor dem Schmelzen oder während des Schmelzens bei 58° in gestreckt sechseckige, zweiachsige Kristalle übergehen, wobei sich eine Orientierungsbeziehung zwischen den ursprünglichen und den sekundär gebildeten erkennen läßt. Alle Mischungen von Pikrylbromid und Pikrylchlorid bilden in gleicher Weise primär hexagonale Mischkristalle aus, die sich vor dem Schmelzen in zweiachsige Mischkristalle umwandeln; es besteht daher lückenlose Mischbarkeit beider Formen (Typ. I *Roozeboom*); die Schmelzkurven der beiden Mischkristallreihen verlaufen parallel (Abb.); sie werden von der von Pikrylchlorid I ausgehenden Mischkristallreihe bei einem Eutektikum von 76° und 20% Pikrylbromidgehalt geschnitten; daraus ergibt sich beschränkte Mischbarkeit nach Typ. V mit einer Mischungslücke zwischen 15 und 42%-Gehalt der Bromverbindung.

Neben diesen beiden Mischkristallreihen tritt noch eine dritte hervor, die von der instabilsten Modifikation VI des Pikrylchlorids ausgeht. Diese bildet ab 20 bis 60% bei spontaner Kristallisation aus der Schmelze den Hauptteil des Kristallinates in Form feinstrahliger Sphärolithe. Beim Erwärmen gehen sie in IV über, aber nicht direkt durch Umwandlung im festen Zustand, sondern nur über die flüssige Phase, indem sie sich auflösen, während die Kristalle von IV wachsen. Dadurch ist sie von V, die sich rascher und fast immer schon im festen Zustand umwandelt, zu unterscheiden. In Abb. 1 ist die Liquiduskurve der Modifikation VI als punktierte Linie eingetragen.

Bemerkenswert ist der Stabilitätsabfall von Modifikation II des Pikrylchlorids gegenüber IV und V in Mischung mit der Br-Verbindung. Schon bei Zusatz von etwas über 1% ist V stabiler als II und wandelt daher letztere um. Die Liquiduskurve von II ist in der Abb. strichpunktiert eingezeichnet.



Zusammenfassung.

Das Schmelzdiagramm von Pikrylchlorid: Pikrylbromid zeigt beschränkte Mischbarkeit nach Typ. V Roozeboom mit einem Eutektikum bei 76° und 20% Pikrylbromidgehalt. Es liegt Isodimorphie vor. Die trikline Modifikation I und die hexagonale Modifikation II des Pikrylbromids bilden mit IV bzw. V des Pikrylchlorids parallel verlaufende lückenlose Mischkristallreihen nach Typ. I. Eine weitere Mischkristallreihe des Pikrylchlorids VI läßt sich bis etwa 80%, die Mischphase des Pikrylchlorids I bis etwa 30% Bromidgehalt realisieren.

Literatur.

- ¹ P. Groth, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie, München-Berlin 1921.
- ² L. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beih. Nr. 46 z. d. Z. Ver. deutsch. Chem. 1942.
- ³ A. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck 1947.
- ⁴ E. Hertel und G. Römer, Z. physik. Chem. Abt. B **22**, 267 (1933).
- ⁵ A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem. **192**, 60 (1943).
- ⁶ L. und A. Kofler, Mh. Chem. (im Druck).
- ⁷ Jackson und Earle, J. Amer. chem. Soc. **29**, 212 (1903).

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Wien.

Über das polarographische Verhalten von Stilbenen.

Von

F. Wessely und J. Wratil.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Juli 1947.)

Die Polarographie ist in neuerer Zeit auch in der organischen Chemie zu größerer Bedeutung gelangt. Prinzipiell lassen sich mit der genannten Methode solche organische Verbindungen qualitativ und auch quantitativ bestimmen, die an der tropfenden Quecksilberkathode reduzierbar sind. Es müssen also in ihrer Molekel Mehrfachbindungen enthalten sein. Der Wert des Depolarisationspotentials (Halbstufenpotential) kann den Stoff qualitativ charakterisieren, während die Stufenhöhe als Maß für die Stärke des Diffusionsstromes quantitative Aussagen erlaubt. Besonders ist die Empfindlichkeit der Methode hervorzuheben, da mit ihr unter Umständen noch Konzentrationen von 10^{-4} -molar und darunter bestimmbar sind.¹

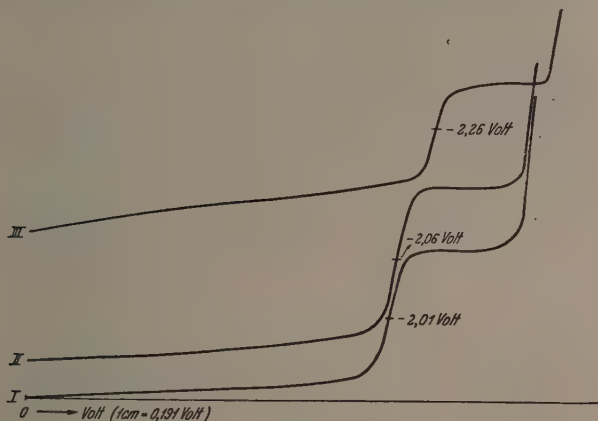
Im Zusammenhang mit den Arbeiten des einen von uns (F. W.) über körperfremde synthetische Östrogene interessierte uns das polarographische Verhalten von Stilbenverbindungen. Es sollte vor allem festgestellt werden, ob für die östrogenen Stoffe vom Typus der Stilbene eine polarographische Konzentrationsbestimmung möglich wäre. Ferner erschien es nicht unmöglich, Aussagen über den sterischen Bau zu erhalten, da die Halbstufenpotentiale für die geometrischen Isomeren verschieden sein konnten.

Die C=C Doppelbindung ist nur unter bestimmten Bedingungen polarographisch wirksam, dann nämlich, wenn in ihrer Nähe vor allem in konjugierter Anordnung „aktivierende“ Gruppen, wie CO-, COOH-, Phenylreste u. a., gebunden sind.

¹ Näheres über Theorie und Praxis der Methode findet sich in: J. Heyrovský, Polarographie (Verlag Springer, Wien 1941); J. M. Kolthoff und Lingene, Polarography (Interscience Publ. Inc. 1941, New York).

Abgesehen von Versuchen an einer Reihe von ungesättigten Säuren² liegt unseres Wissens nur eine Untersuchung über Verbindungen mit C=C Doppelbindungen vor:

Das Dibenzoyläthylen haben *H. Keller*, *R. Pasternak* und *H. v. Halban*³ untersucht und festgestellt, daß in den beiden geometrischen Isomeren sowohl die Kohlenstoffdoppelbindung als auch die CO-Gruppe reduziert werden kann. Die Halbstufenpotentiale für die Reduktion der C=C-Bindung liegen aber nicht bei gleichen Werten, sondern das der *cis*-Verbindung ist in 80%igem Alkohol mit $-0,75$ Volt um zirka $0,3$ Volt negativer.

Abb. 1.⁴

Bei dem Isomerenpaar Fumar-Maleinsäure liegen die Verhältnisse anders; das Potential des *Trans*-Isomeren ist negativer.

Wir begannen unsere Versuche mit den beiden geometrisch isomeren Stilbenen. Das Halbstufenpotential der *Cis*-Verbindung (Isostilben) ist in 80%igem Alkohol mit $-2,18$ Volt um $0,05$ Volt negativer als das des *Trans*-Isomeren (Stilben) (Abb. 1, Kurve I und II).

Es liegen also die Verhältnisse beim sym. Diphenyläthylen qualitativ wie beim Dibenzoyläthylen, wenn auch in quantitativer Hinsicht ein großer Unterschied besteht. Auch die zuerst von *Winkel* und *Proske*⁵ hervorgehobene Parallele zwischen Lichtabsorption und Redoxpotential,

² Literatur in *Heyrovský*, Polarographie, S. 207.

³ *Helv. chim. Acta* **29**, 512 (1946).

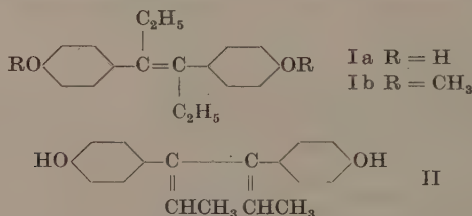
⁴ In den Abb. 1, 2 und 3 sind die tatsächlich gemessenen Kathodenpotentiale eingezeichnet. Das Anodenpotential ist nicht berücksichtigt. Die Absolutwerte der Kathodenpotentiale der einzelnen Verbindungen sind im Text unter Einrechnung des Anodenpotentials ($-0,082$ V für 70%iges Dioxan und $-0,118$ V für 80%igen Alkohol) angegeben.

⁵ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 1926 (1936).

wonach die Stoffe mit negativerem Potential bei kürzeren Wellenlängen absorbieren, findet sich bei den Stilbenen bestätigt, von welchen das Cis-Isomere kurzwelliger absorbiert.⁶ Der Unterschied zwischen Cis- und Trans-Stilben zeigt sich aber nur in wäßrigem Alkohol (80%); in 70%igem wäßrigem Dioxan ist das Halbstufenpotential der beiden Isomeren gleich und liegt bei $-2,34$ Volt (vgl. Abb. 1, Kurve III). Der Ursache dieser Erscheinung sind wir noch nicht nachgegangen.

Nach diesen Ergebnissen schien es also zunächst möglich, auf polarographischem Wege nicht nur die Konzentration, sondern auch die sterischen Verhältnisse bei Stilbenverbindungen festzustellen.

Leider verändert sich aber das polarographische Verhalten der Stilbenverbindungen völlig, wenn in ihnen die Wasserstoffatome an den Äthylen-Kohlenstoff-Atomen durch Alkylreste ersetzt werden. Schon das Trans-Mono-äthylstilben zeigt in 70%igem Dioxan ein negativeres Redoxpotential von $-2,42$ Volt. Die beiden geometrisch isomeren Dimethylstilbene sind aber bis zu dem erreichbaren Potential von $-2,9$ Volt polarographisch unwirksam. Das gleiche gilt für das synthetische Östrogen Diäthylstilböstrol (I a), seinen Dimethyläther (I b) und das allerdings nicht zu den Stilbenverbindungen gehörende Dienöstrol (II).



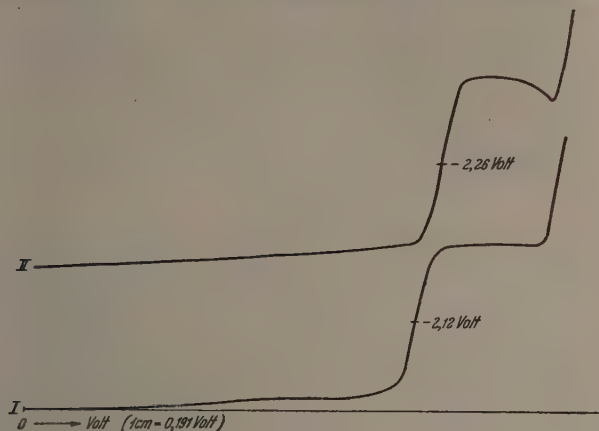
Damit scheidet also die Polarographie als Methode zur quantitativen Bestimmung dieser Verbindungen aus. Es bestätigt sich aber durch diese Ergebnisse der von Winkel und Proske⁵ erhobene Befund, daß Alkylreste die Reduzierbarkeit einer CO-Gruppe erschweren, d. h. das Halbstufenpotential zu negativeren Werten verschieben, auch für die Kohlenstoffdoppelbindung der Stilbene. Substitution der p-Stellungen des Stilbens durch OCH_3 -Gruppen verschiebt das Halbstufenpotential nur unwesentlich in der erwarteten Richtung zu positiveren Werten; die Stufe des p,p'-Dimethoxystilbens liegt im 70%igem Dioxan bei $-2,26$ Volt.

Es ist noch die Frage nach der Reaktion zu beantworten, die beim Stilben an der Kathode eintritt. Dazu wurde die beobachtete Stufenhöhe mit der eines Stoffes (Mn^{++}) verglichen, bei der der Elektrodevorgang $\text{Mn}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$ genau bekannt ist. Es folgt aus dem Versuch, daß die pola-

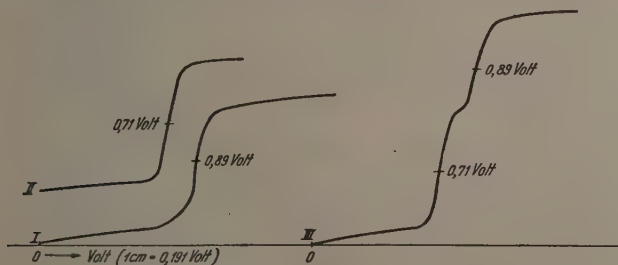
⁶ A. Smakula und A. Wassermann, Z. physik. Chem., Abt. A 155, 353 (1931). Eigene unveröffentlichte Versuche stehen mit ihren Angaben völlig im Einklang.

rographisch wirksamen Stilbenverbindungen zu den entsprechenden Äthanverbindungen reduziert werden, da ebenfalls 2 $\odot$ aufgenommen werden.

Im Einklang damit stehen auch polarographische Versuche am Tolan (Diphenylacetylen), das wir ebenfalls erstmalig untersuchten. Sein

Abb. 2.⁴

Halbstufenpotential liegt in 80%igem Alkohol bei $-2,24$ Volt (Abb. 2, Kurve I), also etwas negativer als das der Stilbene; die Stufenhöhe ist aber doppelt so hoch als bei diesen. Es wird also auch das Tolan direkt zum Diphenyläthan reduziert. In 70%igem Dioxan liegt das Halbstufen-

Abb. 3.^{4,8}

potential negativer bei $-2,34$ Volt und ist nicht von der analogen Größe der Stilbene zu unterscheiden (Abb. 2, Kurve II).

Im Zusammenhang mit den Versuchen an den Stilbenen interessierte uns noch das Verhalten der geometrisch isomeren Azobenzole. Schon Winkel und Siebert⁷ haben am Azobenzol polarographische Messungen

⁷ Winkel und Siebert, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 670 (1941).

vorgenommen. Nach ihren Ergebnissen soll die Cis-Verbindung mit — 0,68 Volt das um 0,24 Volt positivere Redoxpotential besitzen. Allerdings geben die Autoren nicht an, in welchem Lösungsmittel sie arbeiten. Wir haben das angeführte Ergebnis bestätigt, wenn auch unsere Werte etwas von den von *Winkel* und *Proske* gefundenen differieren. Sehr wahrscheinlich ist dies auf den Unterschied der verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen. Das Cis-Azobenzol besitzt in 70%igem Dioxan ein Halbstufenpotential von — 0,80 Volt (Abb. 3, Kurve II), das des Trans-Isomeren liegt bei — 0,97 Volt (Abb. 3, Kurve I).

Bei der Azogruppe ist also das Cis-Isomere an der Hg-Kathode leichter reduzierbar.

Versuche.

Sämtliche Aufnahmen wurden mit einem Polarographen nach *Heyrovský-Nejedlý* gemacht und objektiv-photographisch registriert. Das Spiegelgalvanometer befand sich in einem Abstand von 1 m von der Registriertrommel und war auf eine Empfindlichkeit 1/100 eingestellt. Verwendet wurde ein 4-Volt-Akkumulator, so daß in den Diagrammen auf der Abszisse 1 cm einem Spannungsabfall von 0,191 Volt entspricht.

Als Lösungsmittel verwendeten wir entweder 70%iges Dioxan oder 80%iges Äthanol. Als Elektrolyt wurde $(C_2H_5)_4NCl$ zu einer Konzentration $n/10$ gelöst. Das Dioxan wurde nach Ausfrieren mit Na-Metall 4 Stunden unter Rückfluß gekocht und sodann in einer Kolonne langsam für jede Aufnahme frisch destilliert, da sonst Peroxydbildung die Messungen störte. Der Alkohol wurde 3 Tage über Ag_2O stehen gelassen und vor jeder Aufnahme frisch destilliert.

Das Tetraäthylammoniumchlorid wurde von uns selbst dargestellt. Über einige dabei gemachte Erfahrungen werden wir später berichten.

Die Angaben über das Depolarisationspotential beziehen sich auf das Halbstufenpotential. Im übrigen verweisen wir auf die unter 1. angeführten Monographien. Das Anodenpotential wurde bei den Messungen in 70%igem Dioxan mit einer 10^{-3} mol $Tl_2(SO_4)$ -Lösung festgestellt; es hatte den Wert von — 0,082 Volt. Bei den Messungen in 80%igem Alkohol wurde das Anodenpotential mit einer Kalomelelektrode bestimmt. Es hatte den Wert von — 0,118 Volt.

Vor jeder Messung wurde der gelöste Sauerstoff durch Spülen mit Wasserstoff entfernt.

Die verwendeten Substanzen wurden in einer 10^{-3} -molaren Lösung angewandt. Sie waren nach den unter 9. angegebenen Vorschriften dargestellt und sorgfältig gereinigt.

⁸ Die Kurve 3 gibt das Polarogramm einer Lösung von Cis-Azobenzol nach 14stündigem Stehen wieder. Es ist aus ihr deutlich die teilweise Umwandlung in die Trans-Verbindung zu entnehmen.

⁹ Stilben: *J. Meisenheimer* und *F. Heim*, *Liebigs Ann. Chem.* **355**, 274 (1907). Isostilben: *C. Weygand* und *J. Rettberg*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **73**, 771 (1940). Äthylstilben: *S. Heilmann*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **37**, 1453 (1904). p, p-Dimethoxystilben: *K. Kopp*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **25**, 603 (1892). Diäthylstilböstrol: *F. Wessely* und Mitarb., *Mh. Chem.* **73**, 127 (1940). Tolan: *Fittig*, *Liebigs Ann. Chem.* **168**, 74 (1873). Azobenzol: *A. H. Cook*, *Chem. Soc. London* **1939**, 1309, 1315.

Eine einfache und genaue Bestimmung des Vitamins B₁.*

Von

K. Gratzl und Edith Gratzl-Czermak, Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Juli 1947.)

Die Aneurinbestimmungsmethoden können in chemische und biologische eingeteilt werden. Innerhalb der biologischen Teste kann man wieder allgemein biologische und Gärungsteste unterscheiden.

An chemischen Aneurinbestimmungsmethoden sind die von *Kinnersley* und *Peters* (40, 41), *Villela* (117, 118), *De Caro* (9 bis 11), *Devjatnin* (13), *Naiman* (65) und *Willstaedt* (135, 136) zu nennen. Die bisher bedeutendste chemische Bestimmungsmethode ist die sog. Thiochrommethode von *Jansen*, die bereits von vielen Autoren modifiziert wurde (16, 17, 31, 35 a, 38, 73, 74 a, 82 a, 116, 130 b, 131 bis 133).

An allgemeinen biologischen Testen sind der Katatorulintest von *Peters* (45, 71), der Phycomycetest nach *Schopfer* (61, 84, 85, 90 bis 97, 107, 109 bis 111), der Brenztraubensäuretest nach *Haag* (27, 28), der Rattenscheidenepitheltest nach *Coward* (12) und der Bradykardietest nach *Wagner* und Mitarbeiter (8, 119) bekannt geworden; ähnlich wie der Phycomycetest auf der Wirkung des Aneurins als Wachstumsfaktor beruht, gibt es noch weitere Möglichkeiten, die Aneurinbestimmung auf eine wachstumsstimulierende Wirkung auf einen Mikroorganismus zurückzuführen (43, 44, 53, 76 bis 79, 86). Wir selbst haben in langdauernden zahlreichen Untersuchungen (unveröffentlicht) feststellen können, daß zwischen der einer Hefekultur zugesetzten Vitamin-B₁-Menge und der dadurch erfolgten Zellvermehrung gute Proportionalität besteht, so daß man auf diese Weise einen Aneurintest durchführen könnte; lediglich die langwierigen Zellzählungen hielten uns davon ab, diese Methode als eine praktische und einfache zu veröffentlichen.

* Die Versuche wurden im Jahre 1944 in den Laboratorien des Anatomischen und des Medizinisch-chemischen Institutes der Universität Wien (Vorstände: Prof. Dr. *E. Pernkopf* bzw. Prof. Dr. *H. K. Barrenscheen*) und unter dankenswerter Unterstützung von Herrn Prof. Dr. Dr. *Th. Leipert* durchgeführt.
K. Gratzl (dzt. I. Chem. Lab. der Univ. Wien).

Als man erkannt hatte, daß der Pyrophosphorsäureester des Aneurins das Co-Ferment der Carboxylase ist (7, 52), lag es nahe, Methoden auszuarbeiten, die darauf beruhten, daß einer bestimmten Aneurin- bzw. Carboxylasemenge (letztere wird ja durch Hefe aus ersterer aufgebaut) eine bestimmte Menge abgespaltenen Kohlendioxyds proportional ist. — *Atkin* und Mitarbeiter (6, 23, 97 a) verwenden zur Aneurinbestimmung nach diesem Prinzip die Warburg-Apparatur und Bäckerhefesusensionen als Gärsubstrat; sie berücksichtigen aber nicht, daß die Bäckerhefe selbst beträchtliche Mengen Vitamin-B₁ enthält. Den gleichen Fehler begeht *Heyns* (30), der außerdem pro Apparat 100 ccm Gärlösung benötigt; die Aneurinmengen, die durch diese letztere Methode in 40 ccm Lösung bestimmt werden können, liegen zwischen 1 und 50 γ , womit diese Methode sogar der Thiochrommethode an Empfindlichkeit nachsteht. *Ochoa* (66 bis 68) verwendet — was in der Folge von *Westenbrink* und Mitarbeitern (121 bis 130 a) ausgebaut wird — in alkalischer Lösung gewaschene Hefe als Adsorbens für Aneurinpyrophosphat und mißt im Warburg-Apparat die nach der Adsorption erfolgte Mehrbildung von CO₂ aus Brenztraubensäure, die der resynthetisierten Carboxylase proportional ist. Auf ähnlicher Grundlage arbeiten auch einige amerikanische Autoren wie *Goodhart*, *Laser*, *Schultz* und *Sinclair* (23 a, 23 b, 49, 97 a bis 101).

1. Theoretisches und Technisches der neuen Methode,

Im Prinzip ist auch unsere Methode der Aneurinbestimmung eine Gärungsmethode. Zum Zwecke der besseren Reproduzierbarkeit der Resultate führen wir sie aber mit einer Reinkultur von *Saccharomyces ellipsoideus* durch, die in zwei bzw. drei aneurinfreien Führungen praktisch vitamin-B₁-frei gemacht wird und somit den Fehler der anderen Autoren ausschließt, die mit Bäckerhefe arbeiten, die selbst unkontrollierbare Mengen Vitamin B₁ enthält. Für diese Gärungsmethode wurde eine neue einfache Apparatur geschaffen, die jeder im Glasblasen Geübte mit genügender Genauigkeit selbst herstellen kann und die außerdem den Vorteil besitzt, nur wenig Gärsubstrat zu benötigen. Die Auswertung beruht auf dem einfachen Zusammenhang der — nach einer Anlaufperiode — konstant werdenden Gasentwicklungsgeschwindigkeit mit dem Logarithmus der Aneurinkonzentration.

a) Die Apparatur (siehe Abb. 1).

Der einfache Apparat besteht aus dem eigentlichen Gärgefäß von länglicher Gestalt (*G*) und einem seitlichen Ansatzrohr (*A*). Die obere Öffnung von *G* wird am besten durch einen gut passenden Gummistopfen verschlossen, der nur bis zur oberen Ringmarke (*M*) hineingedrückt werden darf. Das kleinkalibrige Ansatzrohr (*K*) weist spitzwinkelig nach unten und biegt ebenfalls spitzwinkelig nach oben um, um dann

in das breite Steigrohr überzugehen. Das kleinkalibrige Ansatzrohr ist in einer derartigen Höhe am Gärgefäß angesetzt, daß bis zum oberen Rande dieses dünnen Ansatzrohres der Fassungsraum des Gärgefäßes einschließlich des unteren Steigrohrschenkels bis zur Nullmarke genau 7 cm faßt; der übrige Fassungsraum des Gärgefäßes bis zur oberen Ringmarke (*M*), bis zu der der Gummistopfen eingesteckt werden soll, beträgt 10 cm. Dementsprechend soll das Steigrohr von der Nullmarke bis zum oberen Rand 12 cm fassen, damit die Gärlösung nicht übergehen kann. In einer für den dauernden Gebrauch bestimmten Apparatur ist das rechte Steigrohr von der Nullmarke an in 0,05 cm einzuteilen, oder es ist eine feste, ebenso geeichte Kubikzentimeterskala durch feste durchsichtige Schlaufen am Steigrohr zu befestigen und nach jeder Beschickung jeweils der Nullpunkt neu zu bestimmen. Anstatt der Kubikzentimeterskala kann auch eine Millimeterskala am Steigrohr befestigt werden; dann hat man durch Auswägen des Steigrohres mit Quecksilber den Umrechnungsfaktor zu ermitteln, durch den aus der Millimeterablesung die gesuchten Kubikzentimeter erhalten werden. Ebenfalls empfiehlt es sich, die Volumsgleichheit verschiedener Apparate durch Auswägen mit Quecksilber zu überprüfen.

b) Die Züchtung der aneurinfreien
Hefereinkulturen.

Die Stammkultur des *Saccharomyces ellipsoideus* ist alle acht Tage in Kulturkölbchen, die 10 cm Katznelson-Nährboden (NB) mit Bierwürze enthalten (s. unten), mit einer Platinöse steril zu überimpfen. Es ist dabei zweckmäßig so einzurichten, daß man täglich eine Überimpfung durchführt, um täglich eine Achttagekultur zur Verfügung zu haben. Die Angaben, die wir hier machen, sind so abgestimmt, daß mit den sich daraus ergebenden Kulturmengen 8 Apparate beschickt werden können. Von der Achttagekultur kommt 1 cm Suspension, nachdem gut aufgeschüttelt wurde, in 10 cm eines Katznelson-NB ohne Bierwürze, worin die Kultur 12 Stunden verbleibt. Von dieser Kultur sind nach gutem Schütteln 6 cm steril zu entnehmen und in 20 cm Katznelson-NB ohne Bierwürze zu übertragen und abermals in den Thermostaten bei 35° zu stellen, worin auch alle anderen Kulturen aufzubewahren sind. Die Kulturen werden am zweckmäßigsten, um Verwechslungen zu vermeiden, folgendermaßen bezeichnet: Die Achttagekultur mit Bierwürze *E* (Datum der Überimpfung), die erste Zwölfstundenkultur bekommt ein Schildchen mit der laufenden Nummer (*x*), z. B. *Ex*, und die zweite Zwölfstundenkultur *Ex*¹, die eventuell angelegte dritte Zwölf-

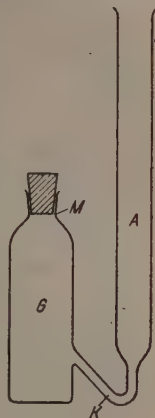


Abb. 1.

stundenkultur Ex^2 . Die zweite oder die dritte Zwölfstundenkultur ist dann sofort zur Beschickung der Apparate gebrauchsfertig. Hat man mehr als 8 Apparate zu beschicken, dann sind von der ersten Zwölfstundenkultur an die angegebenen Mengen entsprechend zu vermehren; z. B. für 32 Apparate: 4 ccm aus der Achttagekultur in 40 ccm Katznelson-NB ohne Bierwürze (Ex) und von da 24 ccm in 80 ccm Katznelson-NB ohne Bierwürze (Ex^1) und dementsprechend auch bei einer anderen Apparatezahl. Für jedes Überschreiten von 64 Apparaten oder eines Vielfachen davon sind auch die Mengen der Achttagekultur zu vermehren.

e) Die Herstellung der Nährböden.

α) NB nach Katznelson:

1,0 g	KH_2PO_4
0,3 g	$MgSO_4$
0,1 g	$NaCl$
0,1 g	$CaCl_2$
30,0 g	Pepton
100,0 g	Glukose
ad 1000,0 ccm Aqua dest.	

Nach der Mischung der entsprechenden Reagenzien wird der NB eine halbe Stunde im Wasserbad gekocht; nach dem Erkalten filtriert man ab und füllt in 100 ccm-Kolben oder gleich in die entsprechenden kleinen Kolben zu je 10 oder 20 ccm ab. Dann wird 45 Minuten sterilisiert. Für den NB mit Bierwürze sind auf 100 ccm Katznelsonlösung 2 ccm 12%ige Bierwürze hinzuzufügen, worauf abermals sterilisiert wird.

β) NB nach Haag:

0,5 g	$MgSO_4$
2,0 g	NH_4NO_3
5,0 g	KH_2PO_4
100,0 g	Glukose
ad 1000,0 ccm Aqua dest.	

Auch dieser NB wird eine halbe Stunde im Wasserbad gekocht, nach dem Erkalten filtriert und genau so weiterbehandelt wie der NB nach Katznelson.

d) Herstellung der Standard-Aneurinlösungen.

Als Urstandardlösung bewahrt man sich am besten eine wäßrige Aneurinlösung auf, die in 1 ccm Lösung 100 γ Vitamin B_1 enthält und die, an kühlem Orte aufbewahrt, lange haltbar ist. Diese Stammlösung gewinnt man am einfachsten dadurch, daß man aus einer „Betabion“-

Ampulle mit einer geeichten 1 ccm-Pipette 1 ccm entnimmt und in einen geeichten Meßkolben je nach der Stärke der Ampullenlösung mit Aqua dest. verdünnt. Von dieser Stammlösung stellt man sich täglich durch Verdünnen mit geeichten Meßkolben und geeichten Pipetten neue Lösungen her, die in 1 ccm 1 γ , 0,1 γ , 0,01 γ Aneurin enthalten.

e) Das Beschicken und Ablesen der Apparate.

Jeder Apparat wird mit 14,5 ccm Haag-NB, mit 2,5 ccm Hefesuspension aus Ex^1 oder Ex^2 und mit 1 ccm Testaneurinlösung bzw. 1 ccm der zu untersuchenden Lösung beschickt. Praktisch verfährt man dabei, um möglichste Gleichheit der Versuche zu erzielen, folgendermaßen: In ein großes Becherglas gießt man das entsprechende Vielfache von 14,5 ccm Haag-Lösung und 2,5 ccm Hefesuspension* zusammen, und zwar sieht man für je 8 Apparate die Menge für je 9 Apparate vor, um beim Beschicken genügend Gärsubstanz zu haben. Dann gießt man in kleinere Bechergläser die aliquoten Mengen für je 2 Apparate, das ist im eben besprochenen Fall je ein Viertel der eben angegebenen neunfachen Menge (130,5 ccm Haag-NB + 22,5 ccm aus Ex^1 = 153 ccm; also pro kleines Becherglas ein Viertel der Lösung = 38,25 ccm); diese Mengen sind mit einer Bürette in die kleinen Bechergläser abzufüllen. Nun wird in jedes Becherglas die entsprechende Menge der Aneurintestlösungen oder die auf Aneurin zu untersuchende Lösung gegeben, das ist also pro Becherglas 2,25 ccm, denn in jedem Becherglas befindet sich die Menge, die für die Beschickung von $2\frac{1}{4}$ Apparaten reicht. Diese Lösungen werden mit je einer geeichten und graduierten Stabpipette oder mit Injektionsspritzen zur Gärlösung in den Bechergläsern zugesetzt. Nun kommen die entsprechend bezeichneten Bechergläser auf 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden in den Thermostaten (35°), damit die Hefe das Aneurin aus der Suspension quantitativ aufnehmen und in Carboxylase umwandeln kann. Nach diesen $1\frac{1}{2}$ Stunden werden die Apparate beschickt. Dazu gießt man die in den Bechergläsern enthaltene Suspension wieder in eine Bürette und läßt in 2 Apparate hintereinander je 17 ccm beim *Steigrohr* hereinfließen, und zwar *entlang der Wand*, damit die starke, kolloide Lösung im Gärgefäß nicht zu schäumen beginnt, wodurch ein einwandfreies Verschließen mit dem Gummipfropfen verhindert würde. Die zwei mit gleichen Lösungen beschickten Apparate dienen Doppelbestimmungen. Sind nun alle Apparate beschickt, dann nimmt man sie einzeln aus der Form heraus, kippt sie leicht nach der Seite des Gärgefäßes um, so daß die Suspension in dessen breiter oberer Öffnung etwas hochsteigt und setzt nun vorsichtig den

* Zu diesem Zwecke züchtet man am besten die letzte Kultur, also Ex^1 oder Ex^2 , in einem größeren Kolben, damit, wenn man die Kultur zwecks Entfernung des gelösten CO₂ und homogener Durchmischung gut schüttelt, Verluste durch Übersäumen verhindert werden.

Gummistopfen, ohne etwas zu verschütten oder durch den Gummistopfen herauszupressen, darauf. Es ist dabei zu beachten, daß der Stopfen bis zur Marke so hineingepreßt wird, daß zwischen Stopfen und Gärsubstrat keine Luftblase entsteht. Nachdem die Apparate verschlossen sind, werden sie wieder in den Sockel zurückgestellt, bei nicht graduirten Steigrohren werden die Skalen aufgesetzt und die Apparate in den Thermostaten gestellt. Nach einer Stunde Verweilens im Thermostaten — in dieser Zeit erfolgt die Temperaturangleichung — macht man die erste Ablesung, die man als Nullpunkt wertet und auf die man alle weiteren Ablesungen bezieht. Von da an liest man jede halbe Stunde ab. Zweckmäßig ist ein Thermostat mit einer Doppeltüre, von der die innere aus Glas besteht, damit man bei geschlossener innerer Thermostattüre ablesen kann. Die halbstündigen Ablesungen hat man so lange fortzusetzen, bis die Gärkurven aller Apparate zu *Geraden ausarten* (siehe Versuchsprotokolle und Kurven); bis dies erreicht ist, sind zirka 8 bis 12 Ablesungen nötig. Der Grund, warum zu jeder Bestimmung immer die Apparate mit bekannten Aneurinlösungen mitlaufen müssen, liegt darin, daß es augenblicklich noch keine Möglichkeit gibt, aneurinfrei-gezüchtete Reinkulturen von *Saccharomyces ellipsoideus* mit genügend konstanter Menge an Trockensubstanz herzustellen.

f) Herstellung von Extrakten der zu untersuchenden Substanzen.

Wie aus der oben gegebenen Beschreibung hervorgeht, brauchen wir für unsere Apparate unbedingt Lösungen oder Extrakte der Substanzen, die auf den Aneurin Gehalt zu untersuchen sind. Zur Herstellung derartiger Extrakte verfahren wir bei Substanzen oder Geweben so, daß wir 5 g der Substanz mit etwas $\frac{1}{2}$ - bis 1%iger Salzsäure versetzen und mit gereinigtem grobem Quarzsand zerreiben, dann mit Salzsäure quantitativ in ein Becherglas spülen und mit etwa 80 ccm Salzsäure 5 Minuten im Wasserbad erhitzen. Durch das Erhitzen in saurem Medium erreichen wir eine vollständige Freisetzung des Aneurins aus seinen Verbindungen, so daß wir das gesamte verwertbare Aneurin bestimmen können. Das saure Milieu ist notwendig, damit das Aneurin beim Erhitzen nicht zerstört wird. Nach dem Erkalten wird die Lösung von den festen Bestandteilen durch Filtration getrennt, dann wird der feste Rückstand auf dem Filter mit $\frac{1}{2}$ - bis 1%iger Salzsäure nachgewaschen, damit das Aneurin quantitativ in die Lösung übergeht. Hierauf setzt man zum Filtrat bis zur Neutralisation Calciumcarbonat zu, worauf nochmals filtriert wird; dann wird mit Aqua dest. nachgewaschen und das Filtrat mit Aqua dest. bis zu einem runden Volumen (meist 100 oder 150 ccm) aufgefüllt. Durch dieses Auffüllen wird das Berechnen des Aneurin Gehaltes auf 100 g Substanz erleichtert (siehe nächstes Kapitel).

Liegen Flüssigkeiten vor, deren Aneuringehalt bestimmt werden soll, so nimmt man je nach verfügbarer Menge ein rundes Volumen davon und versetzt es unter Umschwenken tropfenweise (aus einer graduierten Stabpipette) mit soviel konzentrierter Salzsäure, bis der Salzsäuregehalt der betreffenden Lösung gerade 1% ist. Dann verfährt man mit der Lösung genau so wie mit den entsprechenden Extrakten (Erhitzen, Filtrieren, Neutralisieren, Filtrieren, Auffüllen usw.).

Wichtig ist, daß sowohl die Extrakte und Lösungen binnen kurzer Zeit (24 Stunden) zur Bestimmung herangezogen werden, da sonst durch die in die Lösung hineingeratenen Mikroorganismen das Aneurin, das für die meisten von ihnen ein unentbehrlicher Wachstoffsstofffaktor ist, abgebaut wird und dadurch der Gehalt an Aneurin in der Lösung sinken würde. Will man trotzdem die Lösungen einige Zeit aufbewahren, so empfiehlt es sich, die Lösungen nicht zu neutralisieren, sondern statt dessen kurzfristig im Dampftopf zu sterilisieren und erst kurz vor der Entnahme zur Bestimmung zu neutralisieren und zum zweiten Male zu filtrieren.

2. Auswertung.

Wie oben beschrieben, ist die gebildete CO₂-Menge am Steigrohr von der Nullpunktsbestimmung an jede halbe Stunde abzulesen und in einer Tabelle (siehe beigegegebene Versuchsprotokolle) einzutragen. Hierauf ist von jedem abgelesenen Wert der als Nullpunkt abgelesene Wert des betreffenden Apparates abzuziehen, wodurch die abgelesenen Werte auf den jeweiligen Nullpunkt bezogen sind. Erfolgte die Ablesung bereits in Kubikzentimetern, so sind schon die Werte der zweiten Spalte für die Auswertung verwendbar; hat man Millimeter abgelesen, so sind die daraus umgerechneten Kubikzentimeterwerte aufzutragen. Diese korrigierten CO₂-Mengen werden graphisch gegen die Zeit auf Millimeterpapier aufgetragen (siehe Abb. 2 und 3). Verbindet man die an einem Apparat gewonnenen Punkte miteinander, so erhält man eine Kurve, die nach kurzer Angärungszeit praktisch eine Gerade wird. Diese Kurve zeichnet man nun zuerst für die Testapparate, also für die Apparate, die man mit den bekannten Aneurinmengen beschickt hat (also 0,01 γ , 0,1 γ , 1,0 γ); hierauf zeichnet man in dasselbe Koordinatensystem die Kurve für die Apparate, die mit den zu bestimmenden Aneurinmengen beschickt wurden, so daß in einem Koordinatensystem alle Werte zusammengestellt sind, die von solchen Apparaten stammen, die mit der gleichen *Ex*¹- oder *Ex*²-Kultur beschickt wurden und somit ein Vergleich der Kurven möglich ist (siehe Abb. 2 und 3). Diese graphische Auswertung hat den Vorteil, daß man etwaige Beobachtungsfehler leicht erkennen und ausschalten kann.

Die verschiedene Steigung der Geraden kann auf folgende Weise zur Ermittlung der im Gärsubstrat vorhandenen Aneurinmengen heran-

gezogen werden. Zieht man nach Ablauf von 6 oder 7 Stunden eine zur Zeitachse senkrechte Ordinate T , die alle Gärungsgeraden schneidet (wichtig ist, daß T alle Kurven dort schneidet, wo diese bereits zu Geraden

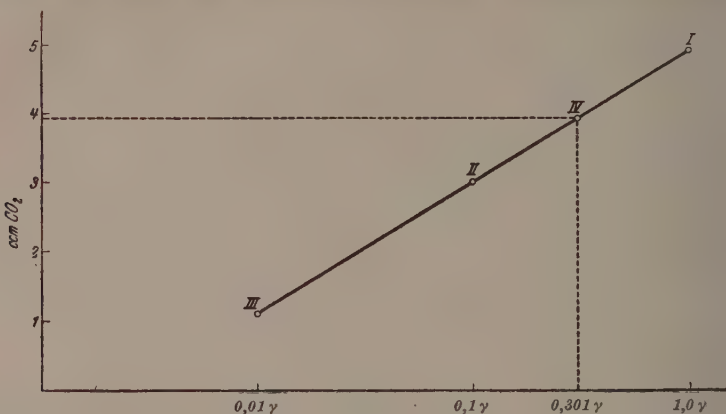


Abb. 2 a.

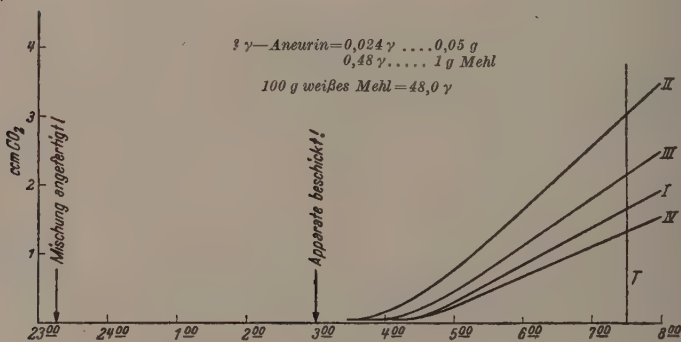


Abb. 2 b.

geworden sind!), so ergibt sich, daß die Ordinatenabschnitte auf T zwischen der 0,01 γ -Geraden und der 0,1 γ -Geraden einerseits und zwischen der 0,1 γ -Geraden und der 1,0 γ -Geraden andererseits gleich sind (siehe Ordinate T in Abb. 2b und 3b). Das heißt, diese Abschnitte längs T sind den Logarithmen der Aneurinkonzentration *proportional*. Die weitere Auswertung geschieht dann einfach durch Auftrag der T -Abschnitte aller Lösungen in einem einfach-logarithmischen Netz über den Logarithmen der Konzentrationen (vgl. Abb. 2a bzw. 3a). Der T -Abschnitt der gesuchten Lösung liefert die gesuchte Konzentration durch graphische Ablesung.

Tabelle 1 (s. dazu Abb. 2a und b).

t	I		II		III		IV	
	cm	cm ³	cm	cm ³	cm	cm ³	cm	cm ³
3 ⁰⁰	—	—	—	—	—	—	—	—
3 ³⁰	0,05	0,03	0,10	0,06	0,05	0,03	—	—
4 ⁰⁰	0,10	0,06	0,25	0,16	0,10	0,06	0,05	0,03
4 ³⁰	0,15	0,09	0,65	0,41	0,30	0,19	0,15	0,09
5 ⁰⁰	0,45	0,29	1,20	0,76	0,70	0,45	0,40	0,26
5 ³⁰	0,90	0,58	1,90	1,21	1,20	0,76	0,75	0,48
6 ⁰⁰	1,30	0,83	2,60	1,66	1,80	1,15	1,10	0,70
6 ³⁰	1,75	1,12	3,25	2,08	2,30	1,47	1,40	0,90
7 ⁰⁰	2,15	1,37	4,00	2,56	2,85	1,85	1,75	1,12
7 ³⁰	2,60	1,66	4,70	3,01	3,40	2,17	2,10	1,34
8 ⁰⁰	3,00	1,92	5,40	3,46	3,90	2,49	2,40	1,54

I.—IV.: je 14,5 ccm Haag-Nb (10% Glukose) + 2,5 ccm Hefesuspension aus E 154¹.

+ I.: 1 ccm H₂O + ? γ Aneurin

+ II.: 1 ccm H₂O + 1,0 γ Aneurin

+ III.: 1 ccm H₂O + 0,1 γ Aneurin

+ IV.: 1 ccm H₂O + 0,01 γ Aneurin

? γ Aneurin: 5 g weißes Mehl in 100 ccm H₂O extrahiert und davon 1 ccm.

Tabelle 2 (s. dazu Abb. 3a und b).

t	I		II		III		IV	
	cm	cm ³	cm	cm ³	cm	cm ³	cm	cm ³
13 ⁰⁰	—	—	—	—	—	—	—	—
15 ⁰⁰	0,20	0,13	0,10	0,06	0,05	0,03	0,15	0,09
15 ³⁰	0,50	0,32	0,30	0,19	0,10	0,06	0,45	0,29
16 ⁰⁰	1,10	0,70	0,55	0,35	0,15	0,09	0,85	0,55
16 ³⁰	1,90	1,22	1,05	0,67	0,25	0,16	1,70	1,09
17 ⁰⁰	3,00	1,92	1,70	1,09	0,45	0,29	2,60	1,66
17 ³⁰	4,20	2,69	2,50	1,60	0,60	0,38	3,50	2,24
18 ⁰⁰	5,30	3,39	3,25	2,08	0,90	0,58	4,35	2,78
18 ³⁰	6,50	4,16	4,00	2,56	1,30	0,83	5,20	3,33
19 ⁰⁰	7,65	4,90	4,05	3,04	1,70	1,09	6,20	3,97

I.—IV.: je 14,5 ccm Haag-Nb (10% Glukose) + 2,5 ccm Hefesuspension aus E 141¹

+ I.: 1 ccm H₂O + 1,0 γ Aneurin

+ II.: 1 ccm H₂O + 0,1 γ Aneurin

+ III.: 1 ccm H₂O + 0,01 γ Aneurin

+ IV.: 1 ccm H₂O + ? γ Aneurin

? γ Aneurin: 0,3 Aneurin in B₁-freiem Hefekochsaft.

Verläuft die Gerade einer gesuchten Lösung steiler als die 1,0 γ -Gerade, so empfiehlt es sich, einen neuen Versuch mit größerer Verdünnung

anzusetzen. Werte unter $0,01 \gamma$ treten sehr selten auf; man wird in diesen Fällen die zu extrahierende Substanzmenge vergrößern oder das Volumen der Extraktionssalzsäure verkleinern.

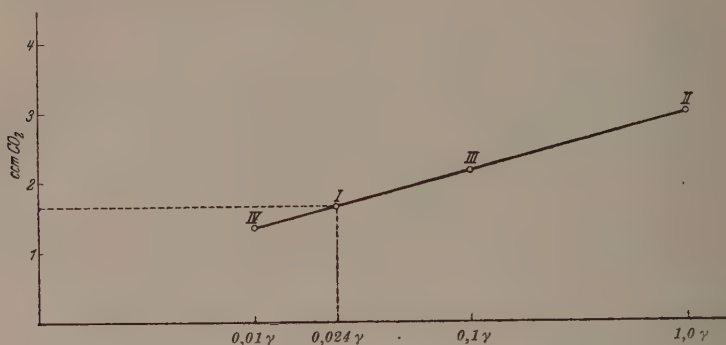


Abb. 3 a.

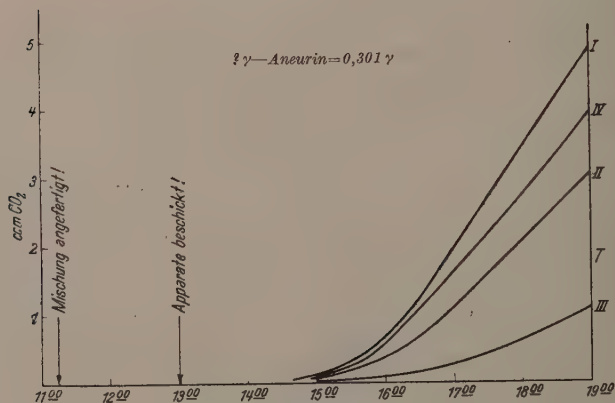


Abb. 3 b.

Daß infolge der gleichmäßigen Durchmischung des Gärsubstrates auch im Steigrohr etwas CO_2 entweicht, beeinträchtigt die Versuchsergebnisse nicht, da dieses Entweichen in jedem Apparat in aliquoter Menge erfolgt.

3. Ergebnisse im Vergleich mit der Thiochrommethode.

Es soll hier lediglich eine kurze Tabelle wiedergegeben werden, in der die (in 100 g Substanz) mit unserer Methode bestimmten Aneurinwerte den Werten, die wir mit der Thiochrommethode ermittelt haben, gegen-

übergestellt werden. Außer diesen in der Tabelle angeführten Bestimmungen haben wir insgesamt zirka 150 Parallelbestimmungen durchgeführt.

Substanz	Aneurinwerte bestimmt mit	
	unserer Methode	der Thiochrommethode
100 g schwarzes Mehl	260,0 γ	245,0 γ
100 g weißes Mehl*	48,0 γ	38,0 γ
100 g Bäckerhefe, trocken	2040,0 γ	1890,0 γ
1 ccm Hefesuspension aus der 1. Führung	0,215 γ	0,2 γ
1 ccm Hefesuspension aus der 2. Führung	0,025 γ	—
Zusatzbestimmung:		
B ₁ -freier Hefekochsaft* + 0,300 γ Aneurin	0,301 γ	—
0,4 γ Aneurin in Wasser	0,397 γ	—

4. Zusammenfassung.

Die hier beschriebene Hefegärungsmethode nützt die Tatsache aus, daß Hefe aus einer aneurinhaltigen Lösung dieses quantitativ aufnimmt und in Carboxylase umwandelt, durch die in einem Gärsubstrat die CO₂-Bildung gefördert wird. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Gärmethoden benutzt diese Methode praktisch vitamin-B₁-frei gezüchtete Hefereinkulturen, wodurch gleichmäßigere Versuchsergebnisse gewährleistet werden.

Die auf Aneurin zu untersuchenden Substanzen werden in salzsaurer Lösung in der Hitze extrahiert, wodurch auch das carboxylasegebundene Aneurin, also somit das Gesamtaneurin, erfaßt wird. In einfachen Gärgefäßen wird je 1 ccm aneurinhaltige Lösung mit dem Gärsubstrat vermischt; die gebildeten CO₂-Mengen werden graphisch ausgewertet, auf Grund einer Proportionalität von CO₂-Entwicklungsgeschwindigkeit mit dem Logarithmus der Aneurinkonzentration. Es ist möglich, in 1 ccm Lösung Mengen zwischen 0,01 γ und 1,0 γ mit gleicher relativer Genauigkeit zu erfassen.

Die hier beschriebene Methode erlaubt es, wenn nur die entsprechenden Mengen gleichartigen Gärsubstrates vorhanden sind (siehe S. 255/56) in einer 8-stündigen Versuchsperiode 64 und mehr Bestimmungen mit gleicher Genauigkeit durchzuführen.

Die Fehlergrenze unserer Methode ist, peinlich sauberes Arbeiten und entsprechende Übung vorausgesetzt, äußerst niedrig und liegt bei $\pm 3\%$. Sie liegt daher unter dem mit $\pm 8\%$ angegebenen Fehler des Phycomyceestestes, obwohl dessen Erfassungsbreite geringer ist.

* Zu diesen beiden Werten siehe auch die beiden Abbildungen der Versuchsprotokolle.

Literatur.

- ¹ E. Abderhalden, Dtsch. med. Wschr. **1937** II, 1141—1144.
- ² E. Abderhalden, Verh. dtsch. Ges. inn. Med. **1938**, 319—339.
- ³ H. Albers und A. Schneider, Naturwiss. **24**, 794 (1936).
- ⁴ H. Andersag und K. Westphal, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2035—2054 (1937).
- ⁵ D. Arnon, Science (N. Y.) **1940** II, 264—266.
- ⁶ L. Atkin und Mitarb., J. biol. Chemistry **129**, 471—476 (1939).
- ⁷ E. Auhagen, Biochem. Z. **258**, 330—339 (1933).
- ⁸ A. Baker, Biochemic. J. **33**, 1370—1374 (1939).
- ⁹ L. de Caro, Boll. Soc. ital. Biol. speriment. **15**, 207—210 (1940).
- ¹⁰ L. de Caro, Boll. Soc. ital. Biol. speriment. **15**, 404—406 (1940).
- ¹¹ L. de Caro, Boll. Soc. ital. Biol. speriment. **15**, 406—407 (1940).
- ¹² K. Coward, Biochemic. J. **35**, 974—978 (1941).
- ¹³ W. Devjatnin, C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **4**, 67—71 (1936).
- ¹⁴ M. Donelly, Science (N. Y.) **94**, 71—72 (1941 II).
- ¹⁵ M. Faguet, C. R. Soc. Biol. Paris **126**, 967—968 (1937).
- ¹⁶ Th. v. Fellenberg, Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **33**, 59 bis 74 (1942).
- ¹⁷ Th. v. Fellenberg, Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **33**, 232—246 (1942).
- ¹⁸ H. Fink, Biochem. Z. **308**, 15—28 (1941).
- ¹⁹ H. Fink, Biochem. Z. **309**, 1—12 (1941).
- ²⁰ H. Fink, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 2101—2110 (1942).
- ²¹ H. Fink, Biochem. Z. **311**, 287—306 (1942).
- ²² H. Fink, Biochem. Z. **313**, 39 (1942).
- ²³ R. Goodhart, J. clin. Invest. **20**, 625—630 (1941).
- ^{23a} R. Goodhart und Sinclair, Biochem. J. **33**, 1099 (1939).
- ^{23b} R. Goodhart, J. biol. Chemistry **135**, 77 (1940).
- ²⁴ D. Green und D. Herbert, J. biol. Chemistry **138** (1941).
- ²⁵ R. Grewe, Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. **39**, 252—293 (1937).
- ²⁶ A. Guilliermond, Annales Fermentat. **5**, 449—466 und 513—526 (1940).
- ²⁷ E. Haug und Ch. Dalphin, C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève **57**, 76—77 (1940).
- ²⁸ E. Haug, C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève **58**, 60—70 (1941).
- ²⁹ J. Halverson, J. agric. Res. **60**, 141—144 (1940).
- ³⁰ K. Heyns, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **258**, 219—237 (1939).
- ³¹ G. Hills, Biochem. J. **33**, 1966—1979 (1939).
- ³² A. Hitchcock und Mitarb., Contr. Boyce Thompson Inst. **12**, 143—156 (1941).
- ³³ A. Ihde und Mitarb., J. Nutrit. **22**, 527—533 (1941).
- ³⁴ T. Imai, J. Biochemistry **25**, 95 (1937).
- ³⁵ N. Jarussowa, Z. Vitaminforsch. **6**, 98—106 (1937).
- ^{35a} De Jong, Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. F. A. **11**, 176 (1941).
- ³⁶ M. Jowett, Biochem. J. **34**, 1348—1355 (1941).
- ³⁷ R. Katznelson und Mitarb., Izv. nauch. Inst. Lesgafta **20**, 51—62 (1937).
- ³⁸ Karrer und Kubli, Helv. chim. Acta **20**, 369 (1937).
- ³⁹ Kinnersley und Mitarb., Biochem. J. **28**, 667 (1937).
- ⁴⁰ Kinnersley und Mitarb., Biochem. J. **32**, 1516—1520 (1938).

- ⁴¹ *Kinnersley* und Mitarb., *Biochem. J.* **32**, 697—698 (1938).
- ⁴² *J. Kirsten*, *Z. mikrosk.-anat. Forsch.* **50**, 355 (1941).
- ⁴³ *B. Knight*, *Biochemic. J.* **31**, 966—973 (1937).
- ⁴⁴ *B. Knight*, *Biochemic. J.* **31**, 731—737 (1937).
- ⁴⁵ *H. Kraut* und Mitarb., *Biochem. Z.* **312**, 289—307 (1942).
- ⁴⁶ *H. Krebs* und Mitarb., *Biochemic. J.* **34**, 1383—1395 (1940).
- ⁴⁷ *A. Kuhn* und Mitarb., *Vitamine und Hormone* **2**, 21—36 (1942).
- ⁴⁸ *Langenbeck*, *Angew. Chem.* **1932**, 97.
- ⁴⁹ *H. Laser*, *Biochemic. J.* **35**, 488—494 (1941).
- ⁵⁰ *M. Lipschitz*, *J. biol. Chemistry* **124**, 147—150 (1938).
- ⁵¹ *M. Lipton*, *J. biol. Chemistry* **136**, 637—651 (1940).
- ⁵² *K. Lohmann* und Mitarb., *Biochem. Z.* **294**, 188—214 (1937).
- ⁵³ *A. Lwoff*, *C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées* **126**, 644—646 (1937).
- ⁵⁴ *H. Marx*, *Diss. Dresden*, 1938.
- ⁵⁵ *G. Medwedew*, *Biochem. Z.* **289**, 52—54 (1936).
- ⁵⁶ *G. Medwedew*, *Protoplasma (Berl.)* **27**, 242—263 (1937).
- ⁵⁷ *G. Medwedew* und Mitarb., *Fermentforschung* **15**, 257—263 (1937).
- ⁵⁸ *J. Medwedew*, *Bull. Biol. Méd. exp. URSS* **2**, 66—68 (1936).
- ⁵⁹ *J. Medwedew*, *Bull. Biol. Méd. exp. URSS* **2**, 141—142 (1936).
- ⁶⁰ *J. Medwedew*, *Bull. Biol. Méd. exp. URSS* **2**, 143—144 (1936).
- ⁶¹ *A. Meiklejohn*, *Biochemic. J.* **31**, 1441—1451 (1937).
- ⁶² *P. Meunier*, *Bull. Soc. Chim. biol.* **23**, 465—466 (1941).
- ⁶³ *Th. Morell*, *Dtsch. med. Wschr.* **1938 II**, 1722—1723.
- ⁶⁴ *A. Morgan*, *Annu. Rev. Biochem.* **10**, 337—394 (1941).
- ⁶⁵ *B. Naiman*, *Science (N. Y.)* **1937 I**, 290.
- ⁶⁶ *S. Ochoa* und Mitarb., *Nature (London)* **1938 II**, 356.
- ⁶⁷ *S. Ochoa*, *Nature (London)* **1938 I**, 831—832.
- ⁶⁸ *S. Ochoa*, *Biochemic. J.* **32**, 1501—1515 (1938).
- ⁶⁹ *K. Ondratschek*, *Arch. Mikrobiol.* **12**, 46—57 (1941).
- ⁷⁰ *R. Peters*, *Current Sci.* **5**, 207—214 (1936).
- ⁷¹ *R. Peters*, *Biochemic. J.* **32**, 2031—2036 (1938).
- ⁷² *L. Pulkki* und Mitarb., *Biochem. Z.* **308**, 122—127 (1941).
- ⁷³ *M. Pyke*, *Biochemic. J.* **31**, 1958—1963 (1937).
- ⁷⁴ *M. Pyke*, *Biochemic. J.* **34**, 1341—1347 (1940).
- ^{74a} *Ritser*, *Klin. Wschr.* **18**, 852, 1370 (1939).
- ⁷⁵ *W. Robbins* und Mitarb., *Proc. Acad. Sci. USA* **23**, 388—389 (1937).
- ⁷⁶ *W. Robbins* und Mitarb., *Proc. Acad. Sci. USA* **24**, 53—56 (1938).
- ⁷⁷ *W. Robbins* und Mitarb., *Proc. Acad. Sci. USA* **24**, 229—230 (1938).
- ⁷⁸ *W. Robbins*, *Amer. J. Bot.* **25**, 229—236 (1938).
- ⁷⁹ *W. Robbins*, *Science (N. Y.)* **89**, 303—307 (1939 I).
- ⁸⁰ *H. Roth*, *Biochem. Z.* **297**, 52—55 (1938).
- ⁸¹ *J. Runnström* und Mitarb., *Ark. Kem., Mineral. Geol., A* **15**, 1—25 (1941).
- ⁸² *T. Sabalitschka*, *Biochem. Z.* **311**, 55—60 (1942).
- ^{82a} *Schneider* und *Burger*, *Klin. Wschr.* **17**, 905 (1938).
- ⁸³ *H. Sen*, *Trans. nat. Inst. Sci. India* **1**, 83—93 (1935).
- ⁸⁴ *H. Sinclair*, *Biochemic. J.* **32**, 2185—2199 (1938).
- ⁸⁵ *H. Sinclair*, *Biochemic. J.* **33**, 2027—2036 (1939).
- ⁸⁶ *M. Silvermann* und Mitarb., *J. Bacteriol.* **38**, 25—32 (1939).
- ⁸⁷ *A. Smith* und Mitarb., *J. biol. Chemistry* **139**, 227—231 (1941).

- ⁸⁸ D. Smyth, *Biochemic. J.* **34**, 1598—1604 (1940).
- ⁸⁹ A. Scheunert und Mitarb., *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **252**, 95 bis 100 (1938).
- ⁹⁰ W. Schopfer und Mitarb., *Arch. Mikrobiol.* **7**, 571—578 (1936).
- ^{90a} W. Schopfer, *Z. Vitaminforsch.* **4**, 67 (1935).
- ⁹¹ W. Schopfer, C. R. hebdomadaire Séances Sci. **205**, 445—447 (1937).
- ⁹² W. Schopfer, *Arch. Mikrobiol.* **9**, 116—128 (1938).
- ⁹³ W. Schopfer, C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève **58**, 58—64 (1941).
- ⁹⁴ W. Schopfer, C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève **58**, 64—67 (1941).
- ⁹⁵ W. Schopfer, *Rev. Med. Suisse* **41**, 402—414 (1941).
- ⁹⁶ W. Schopfer, *Vitamine und Hormone* **1**, 463—465 (1941).
- ⁹⁷ W. Schopfer, *Protoplasma (Berl.)* **36**, 546—557 (1942).
- ^{97a} Schultz, Atkin und Frey, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 948 (1937).
- ⁹⁸ A. Schultz, *J. biol. Chemistry* **136**, 713—717 (1940).
- ⁹⁹ A. Schultz und Mitarb., *J. Bacteriol.* **40**, 339—346 (1941).
- ¹⁰⁰ A. Schultz, *Science (N. Y.)* **94**, 212 (1941 II).
- ¹⁰¹ F. Schultz, *Hoppe-Seyler's, Z. physiol. Chem.* **272**, 29—51, (1941).
- ¹⁰² E. Sperber und Mitarb., *Biochem. Z.* **310**, 160—169 (1941).
- ¹⁰³ E. Sperber, *Naturwiss.* **1941**, 765—766.
- ¹⁰⁴ E. Sperber, *Biochem. Z.* **313**, 62—74 (1942).
- ¹⁰⁵ K. Stern und Mitarb., *Enzymologia (Den Haag)* **3**, 82—95 (1937).
- ¹⁰⁶ K. Stern, *Science (N. Y.)* **85**, 483—484 (1937 I).
- ¹⁰⁷ E. Tatum und Mitarb., *Biochemic. J.* **30**, 1898—1904 (1936).
- ¹⁰⁸ H. Tauber, *J. biol. Chemistry* **125**, 191—199 (1938).
- ¹⁰⁹ R. Thren, *Vitamine und Hormone* **1**, 100—117 (1941).
- ¹¹⁰ R. Thren, *Vitamine und Hormone* **1**, 465 (1941).
- ¹¹¹ R. Thren, *Arch. Mikrobiol.* **12**, 192—228 (1941).
- ¹¹² V. Tronconi, *Riv. sper. Freniatr.* **65**, 809—810 (1941).
- ¹¹³ A. Trufanov, *Biochimija* **1**, 498—511 (1936).
- ¹¹⁴ A. Trufanov, *Biochimija* **5**, 234—239 (1940).
- ¹¹⁵ A. Tytell und Mitarb., *J. Bacteriol.* **42**, 513—526 (1940).
- ¹¹⁶ G. Vastagh und Mitarb., *Z. analyt. Chem.* **125**, 23—32 (1942).
- ¹¹⁷ G. Villela und Mitarb., *Science (N. Y.)* **90**, 179 (1939 II).
- ¹¹⁸ G. Villela, *Mem. Inst. Oswaldo Cruz* **34**, 237—256 (1938).
- ¹¹⁹ H. Wagner und Mitarb., *Vitamine und Hormone* **2**, 417—428 (1942).
- ¹²⁰ H. Weil-Mahlerbe, *Biochemic. J.* **33**, 1997—2007 (1939).
- ¹²¹ H. Westenbrink, *Enzymologia (Den Haag)* **9**, 73—89 (1940).
- ¹²² H. Westenbrink, *Enzymologia (Den Haag)* **9**, 228—235 (1940).
- ¹²³ H. Westenbrink, *Z. Vitaminforsch. (Bern)* **10**, 272—295 (1940).
- ¹²⁴ H. Westenbrink, C. R. Trav. Labor. Carlsberg, Sér. chim. **23**, 195—221 (1940).
- ¹²⁵ H. Westenbrink, *Vitamine und Hormone* **1**, 15—23 (1941).
- ¹²⁶ H. Westenbrink, *Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux* **25**, 536—543 (1941).
- ¹²⁷ H. Westenbrink, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **60**, 185—198 (1941).
- ¹²⁸ H. Westenbrink, *Enzymologia (Den Haag)* **10**, 212—215 (1942).
- ¹²⁹ H. Westenbrink, *Enzymologia (Den Haag)* **10**, 255—256 (1942).
- ¹³⁰ H. Westenbrink, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **61**, 146—148 (1942).
- ^{130a} H. Westenbrink und Mitarb., *Z. Vitaminforsch.* **13**, 218 (1943).
- ^{130b} Widenbauer, *Klin. Wschr.* **18**, 1391 (1939).

- ¹³¹ *J. Wiegand*, Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux **23**, 283 -311 (1938).
- ¹³² *J. Wiegand*, Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux **23**, 312—330 (1938).
- ¹³³ *J. Wiegand*, Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux **23**, 331 -358 (1938).
- ¹³⁴ *R. Williams*, Science (N. Y.) **86**, 349—350 (1937 II).
- ¹³⁵ *H. Willstaedt*, Naturwiss. **253**, 682 (1937).
- ¹³⁶ *H. Willstaedt*, Enzymologia (Den Haag) **2**, 316—320 (1938).

Aus dem Institut für Milchhygiene, Lebensmittel- und Futtermittelkunde
der Tierärztlichen Hochschule in Wien.

Einige Mikro- und Mesomikromethoden der Milchanalyse.

Von

F. Münchberg.

(Eingelangt am 19. Juli 1947.)

Im Rahmen der Milchanalyse sind es bekanntlich in erster Linie die Bestimmungen der Milchsätze, ferner die Eiweiß- und Stickstoffbestimmungen, bei denen Mikromethoden in Anwendung kommen, während bei den Milchlipid- und Milchezuckerbestimmungen mit Halbmikromethoden das Auslangen gefunden werden kann. Lediglich bei der Untersuchung von Milchsorten, die oft nur in geringen Mengen zur Verfügung stehen, wie Frauenmilch und Hundemilch, müssen auch hier nach Möglichkeit Mikroverfahren herangezogen werden. Die Notwendigkeit, auch bei Kuhmilchanalysen Mikromethoden zu verwenden, ist derzeit auch durch den Mangel an Untersuchungsmaterial und Reagenzien bedingt. Die Anwendung kleiner und kleinster Mengen an Untersuchungsmaterial und Reagenzien ist ferner bei der Herstellung von Milchseren wesentlich geworden. Bei der Durchführung serienmäßiger Untersuchungen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Möglichkeit der Herstellung kleinster Serumengen für mikrophysikalische und mikrochemische Untersuchungen zu überprüfen. Von den physikalischen Verfahren ist es vor allem die refraktometrische Untersuchung geeigneter Milchseren, um Anhaltspunkte für eine Verwässerung der Milch zu finden. Bei der Refraktometrie kann bei der Verwendung eines Hilfsprismas mit einem Tropfen Milchserum, das sind ungefähr 0,05 bis 0,10 ccm das Auslangen gefunden werden. Bei Anwendung der Tüpfelmethode nach F. Feigl¹ lassen sich auf geeignetem Indikatorpapier oder auf Tüpfelplatten mit Hilfe von Indikatorlösungen die pH-Werte mit hinreichender Genauigkeit ermitteln. Selbstverständlich können mit Hilfe der Tüpfelmethode auch gewisse Fermentreaktionen, wie der Nachweis der Peroxydase und

¹ F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 1931.

gewisse chemische Reaktionen, wie der Nitratnachweis und der Nachweis von Konservierungsmitteln, durchgeführt werden.

Für die Art der Herstellung der Milchseren ist vor allem ihr Verwendungszweck maßgebend. Wesentlich ist, ob die Ausgangsmilch unverdünnt mit einem Eiweißfällungsmittel in Substanz oder in Lösung versetzt werden soll, bzw. ob eine Verdünnung der Milch zweckmäßig erscheint. Wenn man von der quantitativen Bestimmung der Eiweißkörper, des Reststickstoffs und seiner Bestandteile, des Milchzuckers, bestimmter Milchsätze und der Zitronensäure absieht, ist für die angeführten qualitativen Untersuchungen, physikalischen Bestimmungen und eventuellen serologischen Untersuchungen die Verwendung der nichtverdünnten Milchproben notwendig. Die Trennung des Serums von den ausgefällten Eiweißflocken kann sowohl durch Filtration als auch durch Zentrifugieren erfolgen. Grundsätzlich können Mikrotrichter nach *F. Pregl*² oder Mikronutschen nach *E. Schwinger*³ herangezogen werden. Wird zentrifugiert, dann empfiehlt es sich, zur Gewinnung eines klaren Serums die Filterstäbchen nach *F. Emich*⁴ oder die Filtervorrichtung nach *A. Wasitzky*⁵ anzuwenden. Nach eigenen Erfahrungen ist das Absaugen des durch Zentrifugieren gewonnenen Serums jeder anderen Methode vorzuziehen. Bei hohen Ausgangstemperaturen ist das Absaugen der kleinen Flüssigkeitsmengen besonders empfehlenswert, da Konzentrationsänderungen durch Verdunsten des Lösungsmittels, in diesem Falle des Wassers, vermieden werden.

Zur Methodik ist im einzelnen auszuführen:

Die Herstellung der verschiedenen Milchseren erfolgt in den gleichen Mengenverhältnissen wie bei den Originalvorschriften. Lediglich die Größenordnung wird geändert, mit dem Bestreben, als kleinste Menge 0,5 bis 1,0 ccm Milch mit dem erforderlichen Fällungsmittel zu versetzen. Lösungen von Fällungsmitteln werden mit Hilfe von Mikrobüretten zu der mit Pipette abgemessenen Milchmenge hinzugefügt und sodann gut geschüttelt. Die Verwendung kleiner, 2 bis 3 ccm fassender Reagensgläser mit eingeschliffenen Glasstöpseln ist zweckmäßig, jedoch nicht unbedingt erforderlich, falls nur filtriert werden soll. Für die Serumgewinnung nach dem Zentrifugierverfahren kann man die üblichen 10 ccm fassenden, spitz zulaufenden Zentrifugengläser, wie sie bei der Zellanalyse der Milch verwendet werden, heranziehen. Das nach 5 Minuten langem Zentrifugieren bei 1000 Umdrehungen in der Minute gewonnene Serum

² *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl. Verlag Springer, Berlin, 1923.

³ Siehe *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. Verlag Springer, Berlin, 1930. S. 244.

⁴ *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, 1931, 2. Aufl.

⁵ *A. Wasitzky*, Mikrochem. 1931/32, X, S. 114.

wird nun mit der Filtriervorrichtung nach *A. Wasitzky* oder einer entsprechend modifizierten Vorrichtung abgesaugt und gleichzeitig durch die Asbesteinlage derselben filtriert. Auf diese Weise gelingt es, ein vollkommen klares Serum zu erhalten. Die Filtriervorrichtung besteht im wesentlichen aus einem doppelt oder einfach gebogenen, dickwandigen Kapillarrohr, das an einem Ende trichterförmig erweitert ist. Der durch den eingezogenen Trichterrand gebildete Hohlraum wird zunächst mit grobflockigem Asbest locker gefüllt und dann durch Aufsaugen von aufgeschwemmtem, feinflockigem Asbest gedichtet. Das Filterröhrchen wird durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen auf das zur Aufnahme des Filtrates bestimmte Gefäß, gewöhnlich ein Zentrifugenrohr, gesetzt und die überstehende Flüssigkeit mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt.

Als Beispiel seien zunächst eigene Versuche mit dem Quecksilberoxydnitratserum nach *Ch. I. Solomon* und *A. T. Shohl*⁶ angeführt. Dieses Serum hat sich nach *F. Zaribnicky*⁷ für die Untersuchung von Frauenmilch auf Verfälschung mit Wasser oder Tiermilch als brauchbar erwiesen. Sind nämlich die Refraktometerwerte der Frauenmilch bei 17,5° unter 45 bis 46 Skalenteilen, so gilt die untersuchte Probe als verfälscht. Nach *K. Dobrowsky*⁸ ist dieses Serum auch für die Untersuchung von Kuhmilch auf Wasserzusatz an Stelle des Chlorkalziumserums nach *Ackermann* brauchbar. Da von Frauenmilch häufig nur geringe Mengen zur Verfügung stehen, anderseits auch das Reagens sparsam verwendet werden soll, wurden Untersuchungen mit kleinen Milchmengen durchgeführt.

Statt 5 ccm Milch und 1 ccm Reagenslösung wurde 1 ccm Milch mit 0,2 ccm Quecksilberoxydnitratlösung versetzt und gut geschüttelt. Zur Durchführung werden die bereits erwähnten Zentrifugenröhrchen verwendet und das Serum mit der geschilderten Filtriervorrichtung abgesaugt. Die Asbesteinlage verhindert, daß beim Absaugen Eiweißteilchen vom Sediment mitgerissen werden. Das einfache Abgießen des Serums ist aus dem gleichen Grunde nicht zweckmäßig, da die einwandfreie Untersuchung des Serums durch mitgerissene Kaseinteilchen in Frage gestellt sein kann. Bei der Ablesung der Grenzlinie der Totalreflexion im Refraktometer ist streng auf Einhaltung der Beobachtungstemperatur von 17,5° zu achten, das heißt, das zu untersuchende Milchserum muß tatsächlich diese Temperatur durch Vermittlung des Wasserbades erreicht haben. Die folgende Tabelle soll die Übereinstimmung der Lichtbrechung der nach dem Originalverfahren und nach dem Mikroverfahren gewonnenen Werte veranschaulichen.

⁶ *Ch. Solomon I.* und *A. T. Shohl*, Chem. Zbl. 1929 II, 361.

⁷ *F. Zaribnicky*, Z. Kinderheilkunde 63, 543 (1942).

⁸ *K. Dobrowsky*, Inaug.-Diss. Tierärztliche Hochschule Wien 1947.

Tabelle 1.

Verfahren	Kuhmilch					Frauenmilch				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Makro	30,7	33,3	34,6	37,2	36,1	45,0	44,9	44,7	35,1	37,3
Mikro	30,7	33,4	34,6	37,2	36,1	45,0	44,9	44,6	35,1	37,3

Ferner wurden Versuche mit solchen Milchseren durchgeführt, die in erster Linie zur Prüfung auf Peroxydase, aber auch zur Feststellung des Albumingehaltes herangezogen werden, da diese Milchbestandteile für den Nachweis einer stattgefundenen Erhitzung der Milch wertvoll sind. Bei der Prüfung des Einflusses einiger Gase auf die Peroxydasereaktion der Kuhmilch war es angezeigt, bei der laufenden Kontrolle der Gaseinwirkung die Menge der für die Fermentreaktionen erforderlichen Milch trotz der wiederholten Entnahmen aus dem Behandlungsgefäß nieder zu halten. Es wurde daher bei einer Versuchsserie folgender Untersuchungsgang eingehalten:

Von den mit Gas behandelten 100 ccm Milch wurde in bestimmten Intervallen, meist 15 Minuten, je 1 ccm Milch entnommen und dieser zur Herstellung des Ammonsulfatserums nach *F. Bengen*⁹ oder des Bleiessigserums nach *S. Rothenfußer*¹⁰ verwendet. Zu diesem Zwecke wurde 1 ccm Milch im Zentrifugenröhrchen entweder mit 0,2 g krist. Ammonsulfat oder mit 0,05 ccm basischer Bleiessiglösung versetzt, kräftig geschüttelt und zentrifugiert. Auch hier ist die Verwendung einer Absaug- und Filtriervorrichtung angezeigt, um ein klares Serum zu gewinnen.

Sowohl mit der Milch selbst, besser aber mit den angeführten Seren lassen sich die Fermentreaktionen auf einer weißen Tüpfelplatte ausführen, wobei 0,1 bis 0,2 ccm Milch oder Serum aus Kapillaren mit den erforderlichen Reagenzien versetzt werden. Eine Änderung in der Konzentration derselben hat sich als nicht notwendig erwiesen.

Die folgende Tabelle soll den Verlauf der Einwirkung von Wasserstoffgas auf die Peroxydasereaktion demonstrieren.

Tabelle 2. Peroxydasereaktion nach *Rothenfußer*.

Lfde. Nr.	0 Minuten		15 Minuten		30 Minuten		45 Minuten		60 Minuten	
	Beh. M.	Kontr.	Beh. M.	Kontr.	Beh. M.	Kontr.	Beh. M.	Kontr.	Beh. M.	Kontr.
1	+++	+++	+	+++	—	+++	—	+++	—	+++
2	+++	+++	++	+++	—	+++	—	+++	—	+++
3	++	++	—	++	—	++	—	++	—	++
4	+++	+++	—	++	—	++	—	++	—	++

⁹ *F. Bengen*, Z. Unters. Lebensmittel **66**, 126 (1938).¹⁰ *S. Rothenfußer*, Z. Unters. Lebensmittel **16**, 68 (1908).

Wie *E. Ertl*¹¹ zeigen konnte, wird nach Vertreiben des Wasserstoffgases aus der damit behandelten Milch mittels Durchleiten von Luft wieder eine positive Peroxydasereaktion erhalten. Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf des Versuches.

Tabelle 3.

Lfd. Nr.	Peroxydasereaktion nach Durchleiten von		
	Wasserstoff 30 Min.	Luft 15 Min.	Luft 30 Min.
1	—	+	+++
2	—	+	++
3	—	++	+++
4	—	+	+++

Ferner bewirken Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoffgas, Leuchtgas und Chlorgas eine starke bis vollständige Hemmung der Fermentreaktion. Auch das Ammonsulfatserum der mit einem solchen Gas behandelten Milch kann gehemmte Reaktion zeigen. Wird Ammonsulfatserum frischer Milch mit den genannten Gasen behandelt, dann ergeben sich die gleichen Erscheinungen wie in der Milch. Mit Ausnahme der mit Chlorgas behandelten Milch waren die Ammonsulfatseren albuminhaltig, ein Umstand, der auch darauf hinweist, daß lediglich eine Hemmung des Reaktionsablaufes durch die Anwesenheit der verwendeten Gase bewirkt wird. Luft und Sauerstoffgas beeinträchtigen den Ablauf der Reaktion nicht.

Die Reaktionen auf das Ferment Peroxydase lassen sich ohne Schwierigkeiten in der geschilderten Weise mit kleinen Milchmengen oder kleinen Milchserummengen durchführen, weshalb aus Gründen der Einsparung von Reagenzien auch in der amtlichen Milchkontrolle von diesen Mikromethoden Gebrauch gemacht werden könnte.

Auf Grund der angeführten Versuche kann festgestellt werden, daß sich das Quecksilberoxydnitratserum von Frauenmilch und von Kuhmilch auch in der Mikroausführung für die Bestimmung der Lichtbrechung bewährt hat. Desgleichen können auch das Ammonsulfatserum und das Bleiessigserum nach dem Mikroverfahren hergestellt werden und zur Durchführung von Fermentreaktionen nach dem Muster der Tüpfelanalyse herangezogen werden.

¹¹ *E. Ertl*, Inaug.-Diss. Tierärztliche Hochschule Wien 1947.

Dr. Julius Donau 70 Jahre alt.

Neben den Begründern der quantitativen Mikrochemie *Emich* und *Pregl* darf eines Mannes nicht vergessen werden, der durch seine Arbeit als Assistent von Prof. *Emich* und späterhin als Privatgelehrter am



Ausbau der Mikrochemie hervorragenden Anteil genommen hat. Es ist dies Dr. *Julius Donau*.

Am 2. März d. J. waren es 70 Jahre, daß er in Trofaiach geboren wurde. Er absolvierte im Jahre 1898 in Marburg die Realschule, studierte dann an der Fakultät für Chemie der Technischen Hochschule in Graz, an der er nach 4 Jahren seine Staatsprüfung absolvierte und seine Studien im

Jahre 1906 mit dem Doktor der technischen Wissenschaften abschloß. Bereits im Jahre 1902 wurde er bei dem damaligen ordentlichen Professor für allgemeine und anorganische Chemie, Hofrat *Emich*, Stipendist und schließlich 1905 Assistent an derselben Lehrkanzel. Hier begann seine reiche wissenschaftliche Tätigkeit, die eine wertvolle Bereicherung der Schule *Emichs* darstellte und womit er sich im Jahre 1916 habilitierte.

Nach seinem Abgang als Assistent war er verschiedentlich Mitarbeiter in der medizinisch-chemischen Industrie, bis er wieder im Jahre 1929 an dem derzeit vom Unterzeichneten geleiteten Institut als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig war. — Dr. *Donau* war es trotz seiner Arbeitsfreudigkeit und seines hohen Wissens zeitlebens nicht gegönnt, das Ziel, das er anstrebte, auch wirklich zu erreichen. Im Jahre 1918, knapp vor Beendigung des ersten Weltkrieges, war er für die Besetzung der Lehrkanzel für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Prag vorgeschlagen. Jedoch wurde dies mit der Errichtung der Tschechoslowakei gegenstandslos. So verlief sein Leben ohne die verdiente Anerkennung, die ihm erst im Jahre 1942 durch die Verleihung des *Fritz-Pregl-Preises* zuteil wurde. Unter der Berücksichtigung, daß Dr. *Donau* alle Arbeiten selbst erarbeiten mußte, ist das von ihm Geleistete besonders zu schätzen. Etwa 40 wissenschaftliche Arbeiten zeugen von der Vielseitigkeit *Donaus*. Die Arbeiten erstrecken sich nicht allein auf die Mikrochemie und ihre Arbeitsweisen, sondern liegen vielfach auch auf kolloid-chemischem Gebiete, das *Donau* in meisterhafter Weise mit der mikrochemischen Methodik zu verknüpfen wußte. So stehen auch manche seiner schönen Arbeiten in der Zeitschrift für Kolloidchemie, mit dessen Begründer und Herausgeber, Prof. Dr. *Wolfgang Ostwald*, ihn eine langjährige Freundschaft verband. Er erkannte als erster den besonderen Wert, den kolloide Metalle wegen der intensiven Färbung zur Gewinnung empfindlicher mikrochemischer Nachweise leisten. In diesem Zusammenhang sei auf die in den „Monatsheften für Chemie“ bzw. „Zeitschrift für Kolloidchemie“ und „Lieben-Festschrift“ 1906 erschienenen Arbeiten zum mikrochemischen Nachweis des Goldes mittels kolloider Färbung der Seidenfaser bzw. Borax- und Phosphorsalzperle hingewiesen.

Von der besonderen Experimentierkunst *Donaus* zeugen die ersteren Verfahren, die er später sogar zur exakten quantitativen Bestimmung kleiner Goldmengen verwendete. Dieser von *Donau* erstmalig begangene Weg dürfte heute in vielen Belangen zu eleganten Arbeitsweisen führen, wenn es sich etwa darum handelt, Spuren zu analysieren. — Rein kolloid-chemischen Charakter haben die in den Jahren 1908 bis 1915 in der „Zeitschrift für Kolloidchemie“ erschienenen Arbeiten *Donaus*, das sich mit Verfahren zur Herstellung kolloider Edelmetallösungen, wie beispielsweise von Gold und Palladium, mittels Kohlenoxyds als Reduktionsmittel, mit kolloiden Färbungen des Glases und anderer Stoffe und

mit der Bildung kolloider Lösungen mittels Flammen oder Entladungsfunken befassen. Überhaupt erkannte *Donau* im Laufe seiner wissenschaftlichen Entwicklung immer mehr, welche Bedeutung physikalisch-chemische Arbeitsverfahren für die Mikrochemie haben. So veröffentlichte er bereits im Jahre 1908 mikrospektroskopische und -polarimetrische Versuche. Auch die Heranziehung der durch die Wasserstoffflamme bewirkten Lumineszenz zum Nachweis von Spuren Wismut und Mangan in Erdalkalipräparaten fallen in diesen Arbeitsbereich. Schließlich weisen auch die von ihm später in der „Mikrochemie“ veröffentlichten mikroelektrolytischen Arbeiten, die in eleganten, durch Einfachheit und Exaktheit verblüffenden Einrichtungen zur quantitativen Bestimmung von Metallen geführt haben, in diese Richtung.

Wenn *Donau* mit diesen Arbeiten neue Wege zum Nachweis kleiner und kleinster Mengen aufzeigte und Wegbereiter in das Gebiet der „vernachlässigten Dimensionen“ war, um einen berühmten Buchtitel *Ostwalds* zu gebrauchen, so gilt dies in noch höherem Maße für die quantitative Seite der Mikrochemie.

Wohl beeinflusst durch seinen von ihm allzeit hochverehrten Lehrer, Hofrat *Emich*, sah auch er in der Unvollkommenheit der gebräuchlichen analytischen Waagen, deren Wägegenauigkeit kaum unter 0,1 mg reichte, eines der Haupthindernisse zur Entwicklung einer quantitativen Mikrochemie. Er hat sich deshalb schon frühzeitig mit dem Gedanken getragen, eine der Empfindlichkeit und vor allem Schnelligkeit mikrochemischer Arbeitsweisen angepaßte Waage zu konstruieren, ein Wunsch, den die von *Pregl* schon früh in Gebrauch genommene „Probierwaage“ trotz ihrer hohen Wägegenauigkeit von einigen Mikrogrammen nur unvollständig zu erfüllen vermag. Er hat den Weg in der von *Emich* verfeinerten *Nernst*-schen Quarzfadenwaage gesehen, die er durch Verwendung des gleicharmigen Hebelwaagenprinzips zu einem leistungsfähigen und weitgehend temperaturunempfindlichen Instrumentchen ausbauen konnte. Sie wurde trotz der schon lange zurückliegenden Versuche durch die Ungunst der Verhältnisse erst im Jahre 1934 veröffentlicht, als es dem Verfasser gelang, ihm im Institut für Biochemische Technologie und Lebensmittelchemie, unter der damaligen Leitung von Prof. *Fuhrmann*, eine bleibende Stätte seines Wirkens zu schaffen. Wie wirksam das Wägeprinzip des im üblichen Sinne schneidelosen, an einem dünnen Quarzfaden als Mittelschneide befestigten Waagebalkens sein kann, konnte der Verfasser zeigen. Durch die bloße Anbringung einer *Poggendorfschen* Spiegelablesung konnten die Zeigerausschläge so weit vergrößert werden, daß noch Bruchteile eines Mikrogrammes der praktischen Analysentätigkeit zugänglich gemacht wurden. Der einzige Nachteil dieser Art von Waagen, der auch die allgemeine Verwendbarkeit entgegensteht, liegt in der Zerbrechlichkeit des Quarzfadens, sobald sie transportiert werden muß. Aufgestellt hatten

wir solche Waagen oft durch Jahre hindurch in Gebrauch, ohne daß irgendeine Reparatur notwendig gewesen wäre. Den Nachteil der naturgemäß geringen Belastbarkeit seiner Waage wußte er durch eine in seiner Einfachheit und Eleganz überraschende Art der Niederschlagsbestimmung zu umgehen, die heute wohl schon zu den klassischen Methoden gezählt werden kann, die *Donausche* „Schälchenmethode“. Wenn auch heute eine Reihe anderer Verfahren für diese wichtige Operation der Gravimetrie zur Verfügung steht, würde diese Methode aus verschiedenen Gründen eine weit größere Beachtung verdienen, als ihr bis heute gezollt wird. Die Anfänge dieser methodischen Arbeiten reichen bis in seine Assistentenzeit bei *Emich* zurück. Dieser Methode galt, wie seiner Waage, die ganze Hingabe seines reichen Forscherlebens. Und dies mit Recht, denn sie ist heute noch die einzige Methode, bei der die zu behandelnde Substanz in einem der Makrochemie angepaßten Verhältnis zur Größe der Gefäßwände steht, wodurch alle Unsicherheiten, die den übrigen Geräten anhaften, vermieden sind. Wie rasch und einwandfrei ist doch die Fällung und Filtration von Niederschlägen buchstäblich im Tropfen der Proben-substanz. Ein flaches, kaum aufgebogenes, wenige Millimeter weites Fällungsschälchen faßt infolge der Oberflächenspannung erstaunlich große Flüssigkeitsmengen. Ein kleiner Überschuß von Flüssigkeit bringt nach der Fällung der Substanz dieses zum Überfließen. Eingestellt in ein zweites, weiteres „Filtrierschälchen“, das seinerseits auf einem das Filtrat selbsttätig absaugenden Jenaer Glasfrittentrichterchen steht, ermöglicht es, in wenigen Sekunden zu filtrieren! Aus Platin gefertigt, ist die nur wenige hundert Milligramm schwere Einrichtung auch für alle Glühoperationen geeignet. Nahezu alle von *Donau* erdachten quantitativen Arbeitsweisen sind, sehr zum Vorteil der Genauigkeit, auf diese Arbeitsweise ausgerichtet.

Wohl fast gleichzeitig mit *Pregl* wandte sich *Donau*, wie eine bereits im Jahre 1912 in den „Monatsheften für Chemie“ erschienene Arbeit über die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Mengen organischer Substanzen anzeigt, der Mikroelementaranalyse zu, ein Arbeitsgebiet, das er dann auf *Emichs* Anraten *Fritz Pregl* als eigene Domäne überließ. So sind seine späteren Veröffentlichungen ausschließlich anorganisch-chemischer Natur, und hier ist es immer wieder die quantitative Bestimmung von Edelmetallen allein und in Legierungen, die seine besondere Vorliebe besaß. Alle diese Verfahren, die der Verfasser vielfach während ihres Entstehens miterleben durfte und die in der „Mikrochemie“ erschienen sind, zeugen für das hohe Wissen *Donaus* um die Eigengesetzlichkeit dieser Wissenschaft.

Ein allzu kurzer Abriß seiner Lebensarbeit ist schließlich in dem gemeinsam mit Prof. *Hecht* im Jahre 1940 erschienenen Buch „Die anorganische Mikrogewichtsanalyse“ zu finden, da sich zum Schaden zu-

künftiger mikrochemischer Forschung kein Verleger fand, sein bereits ausgearbeitetes Manuskript für ein Buch zu übernehmen.

Durch seinen gesunden Humor und sein allzeit liebenswürdiges und entgegenkommendes Wesen hat *Donau* einen großen Freundeskreis erwerben können. Seine besondere Liebe gilt den Tieren, in der sich sein grundgütiges Wesen spiegelt.

Mögen ihm noch viele Jahre zum Wohle und Nutzen der Wissenschaft beschieden sein.

Prof. Dr. Ing. G. Gorbach.

Schriftleitung und Verlag der „Mikrochemie vereinigt mit *Microchimica Acta*“ rechnen es sich zur Ehre an, Herrn Privatdozenten Dr. *Julius Donau* zum Kreis ihrer Mitarbeiter seit langen Jahren zählen zu dürfen und begleiten die obigen Ausführungen mit ihren besten Glückwünschen für den Jubilar.

Buchbesprechungen.

H. Lieb: Praktikum der physiologischen Chemie. Mit 19 Abb., 215 S. Graz: J. Kienreich. 1946. S 11,50.

Das Erscheinen dieses Buches ist wärmstens zu begrüßen, da ein derartiges Werk zumindest in der deutschsprachigen Literatur bisher fehlte. Der besondere Vorteil dieser Anleitungen besteht darin, alles für den Mediziner Wichtige zu enthalten, ohne zu weitschweifig zu werden. Bedauerlicherweise ist es aus Zeitmangel (die Übungen dauern nur ein Semester) nicht möglich, alle Reaktionen durchzunehmen, obwohl es für den künftigen Arzt sehr günstig wäre, wenigstens einmal alle Versuche selbst durchgearbeitet zu haben. An Hand des Buches wird es ihm aber auch in den klinischen Semestern und später in der Praxis möglich sein, dank den klaren und leichtverständlichen Anleitungen einschlägige Untersuchungen durchzuführen. Mit Hinblick auf diesen Verwendungszweck ist die Angabe der genauen Vorschriften für die einzelnen Reagenzien sehr wichtig, um die sich der Student im Übungsraum erfahrungsgemäß weniger kümmert. Begrüßenswert ist die eingehende theoretische Begründung der chemischen Vorgänge, die den Studenten nicht nur davor bewahrt, rein mechanisch die Reaktionen durchzuführen, sondern ihm auch Verständnis für das Zusammenspiel biologischen Geschehens vermittelt.

Das für die Medizin immer mehr Bedeutung gewinnende Gebiet der physikalischen Chemie, das früher etwas stiefmütterlich behandelt wurde und daher für den werdenden und den fertigen Arzt unverständlich und unnötig erschien, ist theoretisch und experimentell in klarer und leichtverständlicher Weise dargestellt.

In der Einteilung folgt das Buch dem erprobten System, zuerst die Bausteine und Nährstoffe des Organismus (Kohlehydrate, Fette, Lipide und Eiweiß) zu besprechen, dem sich der physikalisch-chemische Teil anschließt. Die Se- und Exkrete bilden den Abschluß.

Sehr erfreulich ist die ausführliche Besprechung der quantitativen Zuckerbestimmung mittels Gärung und Polarimeter. Die ausführliche Angabe der Blutzuckerbestimmung nach *Hagedorn-Jensen* wäre wohl zu umfangreich gewesen. Interessant ist der Hinweis, mit welchen einfachen Mitteln in den Fäzes Zellulose und Rohfaser festgestellt werden können. In ausgezeichneter Weise ist darauf hingewiesen, daß es mit dem alten einfachen *Millonschen* Reagens nicht nur gelingt, Tyrosin als Eiweißbaustein und Phenol im Harn nachzuweisen, sondern auch möglich ist, festzustellen, ob ein Eiweiß vollwertig ist oder z. B. ein Faden aus Wolle oder Baumwolle besteht. Der Druckfehler, der sich auf Seite 13 eingeschlichen hat (Kohlenstoffatome anstatt Sauerstoffatome) wird zweifelsohne in der nächsten Auflage berichtigt werden.

Die Kapitel: Osmose, Wasserstoffzahl, Puffersysteme, Kolloide und Fermente enthalten nicht nur in klarer, prägnanter Form die für die physiologische Chemie ständig an Wichtigkeit gewinnenden theoretischen Erläuterungen, sondern zeigen auch, daß es mit relativ einfachen Mitteln gelingt, Versuche durchzuführen, die diese komplizierten Abschnitte verständlich machen und ihre Wichtigkeit klarlegen.

Die ausführliche Behandlung des Harns ist sehr zu begrüßen, da gerade dieses Gebiet nicht nur eminent wichtig, sondern auch die besondere Domäne der österreichischen, vor allem der Wiener Ärzte war, wovon noch die Namen der verschiedenen Reaktionen Zeugnis ablegen. Die vom Verfasser als *Moore'sche* Probe bezeichnete Zuckerreaktion ist sonst in der Literatur als *Heller'sche* — oder zumindest als *Heller-Moore'sche* Probe zu finden, da sie von beiden Wissenschaftlern 1844 unabhängig voneinander entdeckt wurde. Vielleicht wäre es in einer Neuauflage möglich, den Namen dieses Pioniers der Harnforschung und Gründer des Wiener medizinisch-chemischen Institutes wieder aufzunehmen?

Da es in den Übungen aus Zeit- und Platzmangel unmöglich ist, den Studenten Harnsedimente im Mikroskop zu zeigen, sind die Bilder mit normalem und pathologischem Sediment äußerst instruktiv. Die Analyse der Konkreme ist in kurzer Form dargestellt. Begrüßenswert ist es, daß auch die Milch und ihre Reaktionen genau besprochen werden und dadurch schon der junge Mediziner auf den grundlegenden Unterschied zwischen Kuh- und Frauenmilch hingewiesen wird.

Die Maßanalyse und besonders auch die Herstellung von Urtiterlösungen ist ein Gebiet, das dem Mediziner im allgemeinen nicht sehr liegt, daher ist der Anhang, der Theorie und Praxis der Titration bringt, sehr erfreulich.

Leider entspricht die äußere Ausstattung nicht dem gediegenen Inhalt des Buches, was man auf das Konto der Nachkriegszeit setzen muß. Man kann nur hoffen, daß die nächste Auflage, die dieses ausgezeichnete Werk sicher in kurzer Zeit erreichen wird, sich schon in besserem Gewande präsentiert.

H. Ehrlich-Wien.

P. Eskola: Kristalle und Gesteine. Ein Lehrbuch der Kristallkunde und allgemeinen Mineralogie. Mit 461 Abb. i. Text, VIII und 397 S. Wien: Springer-Verlag. 1946. S. 81,—, geb. S. 87,—.

Die Absicht des als Petrograph bestbekannten Verfassers ist es, „für die Studierenden der Mineralogie und Petrographie sowie für solche Studierende der Chemie und Physik, die Mineralogie als Nebenfach lernen oder sich sonst für die Probleme des kristallinen Zustandes interessieren“, ein dem letzten Stand unserer Kenntnisse entsprechendes Lehrbuch zu geben.

Dem Mikrochemiker wird es nur willkommen sein, wenn der rein chemische Standpunkt in höherem Maße berücksichtigt wird, als dies sonst in einem Lehrbuch der Mineralogie der Fall ist.

Der Stoff ist in fünf Hauptabschnitte gegliedert: I. Kristallgeometrie; II. Kristallphysik; III. Kristallchemie; IV. Physikalische Chemie der Kristalle, Gesteine; V. Beispiele für die Kristallarten.

Der eingehenden Darstellung der Formenlehre im I. Abschnitt hätten sich gelegentlich der Besprechung der stereographischen Projektion einige Worte über das zweikreisige Goniometer anschließen lassen. Im II. Abschnitt nimmt naturgemäß die Kristalloptik den Hauptteil in Anspruch. Der leichten Lesbarkeit derartiger Darstellungen wird es — gleichgültig von welchem Autor sie stammen mögen — immer zum Nachteil gereichen, daß ihnen im

Rahmen des Gesamtwerkes nur ein beschränkter Bruchteil zur Verfügung stehen kann. Trotzdem ist Verständlichkeit erreicht und den Bedürfnissen des Experimentators tunlichst Rechnung getragen. Zweckmäßig wäre S. 91 der Ausdruck „Lichtvektor“ durch „Vektor der elektrischen Feldstärke“ ersetzt und damit außer der Eindeutigkeit der Anschluß an die *Maxwellsche* Theorie erreicht worden. Einige kleine Unklarheiten, wie „elliptische Schnittebenen“ statt „ebene elliptische Schnitte“ u. dgl. sind wohl auf Rechnung der Übersetzung zu buchen.

Abschnitt III, die Kristallchemie, ist wirklich auf den modernsten Stand gebracht und vermittelt einen ausgezeichneten Überblick, innerhalb dessen auch die so interessanten *Sillén*schen Strukturen erscheinen und sogar den Metallen und Legierungen ein Paragraph gewidmet ist.

Die Herausarbeitung der physikalisch-chemischen Leitlinien im IV. Kapitel ist nur wärmstens zu begrüßen, da sie allein ein wirkliches Verständnis zu eröffnen vermag. Gerne würde man hier ein paar Worte über die Theorie des Kristallwachstums von *Kossel* und *Stranski* finden, die — wenn auch noch nicht abgeschlossen — doch einen wichtigen Einblick in das Zustandekommen des Habitus zu geben vermag. Gleiches gilt auch für den Begriff „Textur“, der für den Petrographen seit *Sander* eine gewisse Bedeutung besitzt.

Mit vorliegendem Werk ist nicht nur dem Studierenden ein wertvoller Behelf in die Hand gegeben, der durch die Bemühungen des Verlages auch eine vorkriegsmäßige Ausstattung erfahren hat. F. Halla-Wien.

G. Ortner: Atome und Strahlen. Mit 25 Textabb., II 86 S. Wien: Springer-Verlag. 1947. Im Inland S 9,—, im Ausland sfr. 4,50.

Die modernen Auffassungen über den Aufbau der Materie, die Gesetzmäßigkeiten des Atomzerfalls und die Möglichkeiten der Atomumwandlung wurden in der letzten Zeit von mehreren Seiten in allgemein verständlicher Form darzustellen versucht. Die Aktualität solcher Themen und das vielfache Interesse für diese Fragen ist natürlich sehr groß, da ja, abgesehen von dem Zusammenhang mit der Atomenergie, über die jeder Laie sich gerne möglichst eingehend zu informieren wünscht, auch immer mehr zum Ausdruck kommt, daß andere Gebiete der Naturwissenschaft, so z. B. die Biologie, hervorragenden Nutzen daraus ziehen. Das Büchlein *Ortner*s nimmt in der Reihe dieser Schriften insofern eine Sonderstellung ein, als es sich durch besondere Übersichtlichkeit und Klarheit der Ausdrucksweise auszeichnet, die insbesondere dadurch erzielt wurde, daß der Zusammenhang zwischen Atombau und Strahlenphysik in anschaulicher Weise herausgearbeitet wurde. Vor allem aber ist es auch dadurch gekennzeichnet, daß die schrittweise Entwicklung der modernen Technik zur Auswertung der Atomenergie in Verbindung mit der wissenschaftlich-theoretischen Erforschung des Gebietes der Atomphysik gezeigt wird. — Ein eigenes Kapitel über die kosmische Strahlung zeigt in besonders eindrucksvoller Art die Wechselbeziehung zwischen Strahlung und Materie. — Wir wünschen der vom Verlag in sorgfältigster Form ausgestatteten Schrift weite Verbreitung. M. K. Zacherl-Wien.